I. A. ATANASIU • G. FACSKO

ELECTROCHIMIE

PRINCIPII TEORETICE

EDITURA TEHNICĂ

Prof. I. A. ATANASIU • Conf. G. FACSKO

ELECTROCHIMIE

PRINCIPII TEORETICE

UNIVERSITATEA
BIBLIOTECA
DIN CRAIOVA

EDITURA TEHNICĂ
BUCUREȘTI, 1958.

TABLA DE MATERII

Pagina

Prefață 5
Principalele simboluri utilizate în text 7
Introducere 9
A. Istoric 9
B. Cîmpul și curentul electric . 13

Cap. I. **Efectele chimice ale curentului electric** 21

A. Conductorii electrici 21
B. Electroliza. Legi calitative . . 24
C. Legile cantitative ale electrolizei 28
D. Coulombmetre. Randamente. 32

Cap. II. **Disociația electrolitică** . . . 38

A. Teoria clasică a disociației . 38
B. Procesul disociației electrolitice 43
C. Hidratarea ionilor 52

Cap. III. **Echilibre ionice** 59

A. Constanta de disociere . . . 59
B. Electroliți tari 66
C. Electroliți amfoteri 71

Cap. IV. **Termodinamica soluțiilor de electroliți** 74

A. Mărimi din termodinamica chimică 74
B. Activitatea soluțiilor de electroliți 80
C. Teoria atracțiilor interionice în soluții 89
D. Asocierea ionilor 101

Cap. V. **Migrația ionilor** 111

Cap. VI. **Conductibilitatea electroliților** 128

A. Conductivitatea 128
B. Conductivitatea echivalentă . 139
C. Teoria modernă a conductibilității 158
D. Analiza conductometrică . . 168

Cap. VII. **Forța electromotoare** . . . 174

A. Elemente galvanice 174
B. Termodinamica elementelor galvanice 189

Pagina

C. Potențiale de electrod . . . 195
D. Determinarea experimentală a potențialului de electrod . . 205

Cap. VIII. **Pile reversibile** 218

A. Pile de concentrație 218
B. Pile cu gaz 229
C. Pile de oxido-reducere . . . 234

Cap. IX. **Aplicații ale determinărilor electrometrice** 247

A. Determinări în chimia teoretică 247
B. Titrarea electrometrică . . . 257

Cap. X. **Determinarea activității ionilor hidrogen** 268

A. Determinarea electrometrică . 268
B. Determinarea colorimetrică . 282
C. Neutralizări 286

Cap. XI. **Fenomene electrocinetice** . . 290

A. Generalități 290
B. Teoria stratului dublu electric 292
C. Electroosmoza 305
D. Electroforeza 313
E. Electrodializa. Electroultrafiltrarea. Electrostenoliza . . . 321

Cap. XII. **Polarizare și supratensiune** . 324

A. Tensiunea de descompunere . 324
B. Polarizarea 332
C. Supratensiunea la descărcarea ionilor metalici 340
D. Supratensiunea hidrogenului . 345
E. Teoriile supratensiunii hidrogenului 353
F. Supratensiunea oxigenului . . 370

Cap. XIII. **Analiza polarografică** . . 372

Cap. XIV. **Depunerea catodică a metalelor** 390

A. Procesul descărcării catodice . 390
B. Structura depozitului metalic 396
C. Puterea de pătrundere . . . 407
D. Electrogravimetria 411

Pagina

Cap. XV. **Dizolvarea anodică a metalelor** 421

A. Generalităţi 421
B. Pasivitatea anodică 426
C. Coroziunea metalelor . . . 433

Cap. XVI. **Acumulatoare** 446

A. Acumulatoare de plumb . . 446
B. Acumulatoare alcaline . . . 456
C. Randamentul de curent şi de energie al acumulatoarelor . 461

Cap. XVII. **Reducerea şi oxidarea electrolitică** 463

A. Clasificarea sistemelor de oxido-reducere 463

Pagina

B. Reducerea electrolitică . . . 469
C. Oxidarea electrolitică . . . 481

Cap. XVIII. **Electroliza sărurilor topite** 490

A. Migraţia ionilor şi conductibilitatea în topituri 490
B. Descompunerea electrolitică a topiturilor 497

Cap. XIX. **Electroliza în curent alternativ** 509

Bibliografie 517
Index alfabetic 521

PREFAȚĂ

Electrochimia a suferit în ultimele decenii o transformare profundă și rapidă; un mare număr de legi cu caracter empiric, care formau baza electrochimiei clasice, încă în stare incipientă, au putut fi demonstrate teoretic. În felul acesta, numeroase fenomene, în special privind procesele de electrod (ca polarizarea, supratensiunea, oxidările și reducerile, fenomenele electrocinetice etc.), au putut căpăta o explicare logică, sprijinindu-se pe concepțiile moderne ale electrochimiei. O dezvoltare deosebit de importantă a suferit în ultimul timp teoria soluțiilor de electroliți, ceea ce a făcut posibilă explicarea a numeroase procese electrochimice. De multe ori teoriile moderne ale electrochimiei nu mai sînt în acord deplin cu electrochimia clasică. Aceste progrese sînt încă insuficient difuzate și necomplet cunoscute de cei care se interesează sau chiar lucrează în acest domeniu al chimiei.

Literatura noastră chimică posedă un număr suficient de lucrări privind tehnologiile electrochimice și, în special, galvanotehnica, cele mai multe fiind traduceri din literatura sovietică, însă nu posedă nici o lucrare care să trateze la un nivel mai ridicat procesele electrochimice văzute prin prisma teoriilor moderne.

Lucrarea prezentă încearcă să împlinească acest gol sub forma unui curs teoretic complet, cu caracter general, expus la un nivel accesibil studenților din institutele de învățămînt superior și inginerilor, tratînd toate legile și fenomenele electrochimice pe baza teoriilor moderne. Aplicațiile tehnologice sînt numai menționate, acolo unde s-a crezut necesar.

S-a căutat să se dea diverselor capitole o dezvoltare proporțională cu importanța lor în electrochimie; s-au lăsat la o parte sau numai s-au menționat o serie de argumente și fapte experimentale din electrochimia clasică, care nu mai prezintă importanță în prezent. Unele noțiuni privitoare la teoria soluțiilor de electroliți ca: neutralizări, indicatori, soluții tampon, electroliți amfoteri etc., au fost tratate mai pe scurt, numai în măsura legăturii lor cu procesele electrochimice; părțile privind procesele de electrod au fost adîncite, ca și teoria modernă a soluțiilor de electroliți.

PRINCIPALELE SIMBOLURI UTILIZATE IN TEXT

A { lucru sau energie / constantă empirică

A — amper

Å — angström

a { diametru ionic / constantă empirică

a, a_+, a_- — activitate

α { grad de disociere / constantă empirică / raport de conductivitate / coeficient de temperatură

B, b, β — constante empirice

C { conductanță / capacitate electrică / constantă

C — coulomb

c { concentrația unei soluții, molaritate / constantă / viteza luminii

γ { conductivitate / coeficient mediu de activitate

D { coeficient de difuziune / constanta dielectrică

D_i — densitate de curent

d — distanță

Δ — diferență, variație

δ — distanță, grosime

E { forță electromotoare / energie potențială, tensiune

E° — forță electromotoare standard

E_p — forță electromotoare de polarizare

e { potențial de electrod / potențial termodinamic

e — baza logaritmilor naturali

e° — potențial standard (normal)

ε { unitatea de sarcină electrică / potențial epsilon

η { supratensiune / randament

F — numărul lui Faraday

f — forță

f_0 — coeficient osmotic

f_a, f_i, f_+, f_- — coeficient de activitate

f_c — coeficient practic de activitate

f_N — coeficient rațional de activitate

f_m — coeficient stoechiometric de activitate

G { energie liberă / mărime extensivă / greutate

$\overline{G}$ — energie liberă parțial molară

H { cîmp electrostatic / energie de hidratare / entalpie

$\overline{H}$ — entalpie parțial molară

I — intensitate

I_s — curent de schimb

i — coeficient empiric al lui van't Hoff

J — echivalentul mecanic al caloriei

J — Joule

K { constantă (în general) / constanta de echilibru

K_d^* — constanta adevărată de disociere

K_d — constanta (clasică) de disociere

K_{H_2O} — produsul ionic al apei

K_a, K_b — constanta de disociere (acidă și bazică)

K_h — constanta de hidroliză

K_i — constantă de instabilitate

K^{-1} — constanta de asociere

K_S — produs de solubilitate

k { constanta lui Boltzmann / constantă de viteză

$\varkappa$ — distanța reciprocă Debye-Hückel

l — lungime, distanță

L — căldură de dizolvare

L_s — căldură de sublimare

Λ — conductivitate echivalentă

Λ_∞ — conductivitate echivalentă limită

Λ_i — conductivitate ionică la diluție infinită

Λ_a, Λ_c — idem pentru anion și cation

Λ_m — conductivitate molară

λ — lungime de undă

M — greutate moleculară

m { masă, greutate, număr / coeficient molalitate

μ { dipolmoment (moment electric) / tărie ionică / potențial chimic

N — numărul lui Avogadro

N_i — fracția molară a unui component

n — număr, coeficient

n_a — număr de transport al anionului

n_c — număr de transport al cationului

ν — coeficient de ionizare (numărul de ioni în care se disociază o moleculă)

P { polarizație; putere electrică; probabilitate; tensiune de disoluție electrolitică

P_{dis} — procent de disociere

$pH = -\lg [H^+]$

p — presiune

p_f — pierdere faradică

p_a, p_c — pierdere anodică, respectiv catodică

Q — cantitate de electricitate

q { cantitate de căldură; căldură de reacție

R { rezistență; constanta gazelor

π { 3,14159; valoarea polarizării

r — rază

$rH = \lg [H_2]$

ρ { rezistivitate; constantă; densitate

ρ_s, ρ_v — densitate electrică de suprafață, respectiv de volum

S { entropie; solubilitate; suprafață

σ { tensiune superficială; funcție în teoria Debye-Hückel

T { temperatura absolută; putere de pătrundere

θ — temperatura, °C

t — timp

τ_m — lucrul maxim

u { viteză; viteza cationului

U — energie potențială

U_0 — energie de rețea

U_a — energie de atracție

U_r — energie de respingere

U_d — energie de disociere

ψ { potențial electrostatic; cădere de potențial în interiorul stratului dublu electric

φ — fugacitate

V { volum; potențial electric; gradient de potențial

V — volt

v — viteza anionului

x { distanță de abscisă; grad de asociere; număr, coeficient

y { distanță de ordonată; număr, coeficient

z { valență; variație de sarcină într-un proces electrochimic

ζ — potențial electrocinetic (zeta)

INTRODUCERE

A. ISTORIC

Energia electrică poate fi transformată după caz, fie în energie calorică, fie în energie chimică, prin simpla traversare a unui conductor electric.

Electrochimia formează partea chimiei care se ocupă cu transformările reciproce între energia chimică și energia electrică.

Dacă într-o soluție de acid sulfuric se cufundă o placă de plumb și o placă de plumb oxidat, adică se formează un acumulator electric, între cele două plăci, care constituie polii acumulatorului, apare o diferență de potențial datorită reacției chimice care se petrece între cele două plăci și soluția de acid sulfuric. Dacă se unesc în exterior cele două plăci printr-un conductor metalic (de exemplu, sîrmă subțire de cupru), prin conductor va trece un curent electric iar sîrma se va încălzi. Energia electrică a fost transformată în energie calorică; fenomenul produs este un fenomen electrotermic. Dacă se leagă cele două plăci cu două sîrme care se cufundă într-un conductor format dintr-un electrolit (de exemplu, soluția unei sări metalice sau a unei baze), acesta suferă o descompunere chimică (degajare de gaz, depunere de metal) care apare în jurul electrozilor.

Acumulatorul electric format este un exemplu de transformare a energiei chimice în energie electrică; descărcarea acumulatorului printr-un electrolit și descompunerea acestuia este un exemplu de transformare a energiei electrice în energie chimică.

Fenomenele de transformare reciprocă între energia electrică și energia chimică se numesc *fenomene electrochimice*; ele apar în cele mai multe cazuri în apropierea electrozilor. Fenomenele electrochimice fiind însoțite de o schimbare de stare la electrod, se mai numesc și *procese de electrod*. Procesele de electrod sînt în esență, așa cum se va putea deduce și din expunerile ulterioare, fenomene de oxidare și de reducere (reversibile sau ireversibile), care se petrec separat la fiecare din electrozi între soluția de electrolit și electrodul respectiv.

O importanță fundamentală în mecanismul fenomenelor electrochimice o are și natura conductorului electrolitic, care este funcție de starea ionică a soluției; de aceea, studiul soluțiilor de electroliți și al echilibrelor ionice ocupă o parte foarte importantă în studiul fenomenelor electrochimice.

Domeniul preocupărilor electrochimiei este deci foarte întins și este în legătură strînsă cu toate celelalte ramuri ale chimiei.

Stadiile de evoluție ale electrochimiei. Încercările de utilizare a electricității în reacțiile chimice datează încă din secolul al XVIII-lea, cînd, cîțiva cercetători, începînd cu Pater Becaria (1750), au reușit să obțină reacții chimice cu ajutorul scînteii electrice. Astfel s-au putut obține oxizi de azot din aer, metale din oxizi metalici, oxizi metalici prin oxidarea metalelor pure etc.; o adevărată electroliză a efectuat Ritter în jurul anului 1800, descărcînd o butelie de Leyda într-o soluție de azotat de argint din care a reușit să depună argint metalic pe placa care servea drept pol negativ al buteliei. Aceste încercări sporadice și fără un substrat științific nu au avut o influență deosebită asupra descoperirilor care au urmat, mai ales că scînteia electrică era pe atunci singura formă cunoscută a energiei electrice. Adevăratele fenomene electrochimice încep a fi cunoscute după anul 1800, o dată cu descoperirea pilei Volta, care a fost prima sursă de curent electric și, în același timp, prima încercare de transformare a energiei chimice în energie electrică.

Importanța acestei noi surse de energie electrică a fost apreciată imediat de marii cercetători ai epocii și utilizată la producerea reacțiilor chimice. În Rusia B. B. Petrov (1803) construiește o mare baterie de pile Volta, formată din 2 100 elemente, cu ajutorul căreia reușește să descompună apa în oxigen și hidrogen, să obțină potasiu din hidroxid de potasiu topit etc.; simultan, în Anglia Davy reușește o serie de încercări asemănătoare.

Numeroase alte încercări au arătat că curentul electric poate fi o sursă de energie foarte importantă pentru reacțiile chimice; totuși, *aplicațiile practice în acest timp sînt foarte puține, deoarece energia electrică produsă de pile* — singurele surse de curent la acea vreme — *este costisitoare și slabă.* Se fac apoi încercări pentru obținerea unor pile de mare capacitate; în acest domeniu, inginerul rus P. N. Iablocikov are o serie importantă de invenții, reușind să pună în practică cîteva pile noi, cu mult mai puternice și mai economice. În această perioadă, fizicianul rus B. S. Iacobi (1836) pune bazele *galvanoplastiei,* prima aplicație industrială electrochimică; un an mai tîrziu, Spencer pune bazele *galvanostegiei.* Cele două industrii galvanotehnice au putut găsi imediat întrebuințare, deoarece sub forma unor industrii mici ele nu cereau surse prea puternice de curent.

Încă de la primele începuturi ale electrochimiei s-a căutat o explicație teoretică a mecanismului descompunerilor electrolitice. Prima teorie cunoscută este *teoria dualistă* sau *teoria electrochimică* a lui Berzelius (1804); după această teorie, o sare este rezultatul unirii unui oxid metalic (oxid bazic), încărcat pozitiv, cu un oxid acid, încărcat negativ (de exemplu, K_2SO_4 este format din SO_3^- și K_2O^+); rolul curentului este de a atrage oxidul acid și oxidul bazic la electrozii de semn contrar, printr-un fenomen electrostatic, producînd astfel și descompunerea electrochimică. Această teorie, în totală contradicție cu faptele experimentale, cum a arătat mai tîrziu Daniel (1839), s-a menținut totuși în domeniul electrochimiei un mare număr de ani, datorită marii personalități a lui Berzelius.

O teorie mai apropiată de adevăr a fost concepută aproape concomitent (1806) de fizicianul rus F. Grothus; ea a fost cunoscută sub numele de „teoria atracției la distanță". După Grothus, substanța dizolvată constă din particule cu extremități (vîrfuri) pozitive și negative, așezate în soluție în mod neregulat; sub acțiunea unui cîmp electric ele se orientează regulat, dispunîndu-se în lanțuri, în care partea pozitivă a fiecărei particule este îndreptată spre polul negativ, iar cea negativă spre polul pozitiv. Sub acțiunea curentului, particulele cele mai apropiate de electrozi se rup și cedează electrozilor sarcinile electrice, separîndu-se la electrozi. Părțile din particulă rămase la capetele lanțului intră în reacții de schimb cu particulele următoare, se rotesc sub acțiunea curentului, restabilind orientarea inițială corectă, după care se descarcă la electrozi și astfel se continuă mecanismul descompunerii electrolitice. Un argument serios împotriva acestei teorii constă în faptul că acest mecanism cere o forță electromotoare foarte mare pentru ruperea moleculelor, pe cînd în realitate multe soluții pot fi descompuse utilizînd forțe electromotoare slabe. Mult mai tîrziu mecanismul lui Grothus a fost folosit pentru a explica conductibilitatea electrică anormală a ionilor H^+ și OH^-.

În anul 1833 Faraday emite o nouă teorie pentru a explica mecanismul descompunerilor electrolitice, reluînd parțial teoria lui Grothus; el arată imposibilitatea atracției la distanță, deoarece cîmpul electric între cei doi electrozi este uniform. Faraday adoptă însă prima parte a teoriei, a particulelor încărcate electric.

Faraday explică mecanismul electrolizei presupunînd că trecerea curentului este legată de mișcarea particulelor de materie; sub acțiunea unui cîmp electric, substanța dizolvată se desface în particule materiale elementare încărcate cu electricitate de semn contrar și care sub acțiunea curentului electric se îndreaptă spre electrozii de semn contrar; aceste particule au fost numite *ioni*. Ionii pozitivi, *cationii*, se îndreaptă spre polul negativ — *catodul*, unde se descarcă și trec în atomi neutri, în timp ce ionii negativi, *anionii*, se îndreaptă spre polul pozitiv — *anodul*, unde se descarcă la rîndul lor. Acțiunea forței electromotoare constă deci, după Faraday, în a desface moleculele în ioni și a transporta apoi acești ioni spre electrozii de semnn contrar. Faraday nu a dus mai departe cercetările în această direcție și nu a explicat nici natura, nici originea ionilor. Adunînd toate observațiile sale asupra descompunerii electrolitice, Faraday formulează *legile cantitative ale electrolizei*, care stau și astăzi la baza electrolizei, fără a fi suferit vreo modificare. Berzelius a observat și el o oarecare proporționalitate între cantitatea de electricitate folosită în electroliză și produșii eliberați la catod, însă nu a putut găsi nici o relație cantitativă.

În anul 1857 Clausius emite o teorie după care particulele pozitive și negative ale moleculei nu sînt legate solid în soluție; ele vibrează, și adeseori atît de puternic, încît se pot separa. Particulele separate rămîn libere numai un timp scurt, deoarece ele se unesc cu alte particule de semn contrar, dar în timpul scurtei lor perioade de existență ele transportă curentul. După Clausius, numai un număr mic

de molecule se scindează în ioni și, pe măsură ce ionii se descarcă la electrozi, alte molecule se disociază. Acest mecanism cere forțe electromotoare foarte slabe pentru a deplasa ionii către electrozi, deoarece la scindarea ionilor nu este întrebuințată nici o energie electrică.

Teoria lui Clausius face legătura între teoria lui Faraday și teoria lui Arrhenius (1883) asupra *disociației electrolitice* sau *ionizării*. Această teorie, care a fost la început greu acceptată și mult criticată, deoarece nu corespundea vederilor de atunci asupra structurii materiei, stă astăzi la baza tuturor mecanismelor electrochimice și este în perfectă concordanță cu teoria modernă asupra structurii materiei.

În anul 1891, I. A. Kablukov completează teoria lui Arrhenius, emițînd ipoteza hidratării ionilor în soluție; vederile lui Kablukov au fost mai tîrziu verificate pe deplin de cercetările experimentale și teoretice asupra naturii ionilor.

Pe baza teoriei disociației electrolitice s-a fundamentat electrochimia clasică cu ajutorul lucrărilor lui Ostwald în domeniul teoriei electroliților și a conductibilității, al lucrărilor lui Nernst în domeniul proceselor de electrod, ale lui Reiss și Helmholz în domeniul fenomenelor electrocinetice și ale multor altora. Deși aveau numeroase lacune și se bazau pe un empirism puțin satisfăcător în explicarea fenomenelor electrochimice, aceste teorii au fost suficiente pentru a ajuta să se dezvolte o puternică industrie electrochimică care a progresat continuu și a permis procedeelor electrochimice să pătrundă în toate domeniile analizei și sintezei chimice.

În secolul al XX-lea și, în special, în ultimele patru decenii s-au adus contribuții extrem de importante la rezolvarea unui mare număr de fenomene rămase neclarificate; astfel, cunoștințele asupra soluțiilor de electroliți au fost mult lămurite. Legile conductibilității electroliților, pînă atunci empirice, au putut fi explicate datorită noilor concepții asupra echilibrelor ionice, de exemplu teoria disociației complete, teoria atracțiilor interionice, cum și prin introducerea în studiul electrochimiei a termodinamicii chimice și, în special, a noțiunii de activitate în studiul electroliților. Clarificarea fenomenelor electrochimice în soluțiile de electroliți cu ajutorul noilor teorii a fost mult ajutată de marile progrese făcute de fizicieni în domeniul structurii atomului, care au adus o explicare logică unui șir de fenomene ce păreau de neînțeles în concepțiile secolului al XIX-lea.

De asemenea, fenomenele legate de electroliză și, în special, unele procese de electrod, ca descărcarea ionilor, pasivitatea, supratensiunea, erau greșit definite, iar mecanismul propus nu explica complet fenomenul produs. Introducerea noțiunii de energie de activare și studiile aprofundate asupra stratului dublu electric, la care au adus o contribuție importantă A. N. Frumkin și colaboratorii săi, au permis emiterea de concepții noi, foarte promițătoare, și au stabilit o sistematică nouă a cineticii proceselor de electrod, care a permis lămurirea celor mai multe din fenomenele care nu fuseseră explicate suficient pînă acum.

B. CIMPUL ŞI CURENTUL ELECTRIC

Toate corpurile conţin electroni liberi în cantităţi diferite, însă în aşa măsură, încît atît timp cît sînt neutre din punct de vedere electric, electronii se găsesc la aceeaşi „presiune" ca şi în substanţele neutre care le înconjoară. Dacă substanţa cîştigă electroni (prin frecare, contact etc.), presiunea sa electronică creşte şi corpul se încarcă *negativ;* dacă substanţa pierde electroni presiunea electronică scade, iar corpul se încarcă *pozitiv.*

Acţiunea mecanică între două corpuri electrizate se exprimă prin legea lui Coulomb:

$$f = \frac{1}{D}\frac{q_1 q_2}{l^2}, \tag{1}$$

în care f este forţa de atracţie între particulele electrizate; q_1 şi q_2 — sarcinile concentrate pe cele două particule; l — distanţa dintre ele, iar D — o constantă care depinde de sistemul de unităţi şi de proprietăţile mediului şi exprimă *constanta dielectrică.* În vid şi, practic, în aer, relaţia (1) devine:

$$f = \frac{q_1 q_2}{l^2},$$

deoarece constanta dielectrică a aerului sau a vidului este egală cu unitatea.

Cîmp electric. O sarcină electrică modifică proprietăţile spaţiului înconjurător, creînd în acest spaţiu un cîmp electric; prin urmare, *cîmpul electric al unui corp electrizat este spaţiul în care se manifestă acţiunea lui asupra altor corpuri.* Proprietăţile cîmpului sînt funcţie de valoarea forţei care acţionează asupra sarcinii aflate în cîmp.

Se numeşte *intensitatea cîmpului electric* raportul dintre forţa f care acţionează asupra unei sarcini q şi această sarcină, adică

$$H = \frac{f}{q},$$

în care H reprezintă intensitatea cîmpului. Înlocuind pe f cu valoarea sa din (1) rezultă

$$H = \frac{1}{D} \cdot \frac{q}{l^2}. \tag{2}$$

Intensitatea cîmpului fiind o mărime vectorială, trebuie să fie determinată şi ca direcţie şi ca sens. Sensul vectorului intensităţii cîmpului coincide întotdeauna cu sensul forţei care acţionează asupra sarcinii electrice.

Intensitatea cîmpului creat de mai multe sarcini (punctiforme) este egală cu suma vectorilor intensităţilor cîmpurilor create de sarcinile respective:

$$\overline{H} = \overline{H}_1 + \overline{H}_2 + \cdots + \overline{H}_n. \tag{3}$$

Cînd intensitatea cîmpului este aceeași ca valoare și sens în toate punctele lui, cîmpul este considerat *omogen*.

Intensitatea cîmpului în vid se reduce la $H = q/l^2$.

Intensitatea unui cîmp se măsoară în volți pe metru (H = V/m).

Unități electrice. Există două sisteme diferite de unități absolute CGS folosite pentru măsura cantităților electrice, ambele deduse din unitățile fundamentale de lungime, masă și timp. Acestea sînt: sistemul de unități electrostatice (u.e.s.), derivate din efectele de atracție și repulsie electrostatică, și sistemul de unități electromagnetice (u.e.m.), derivate din efectele de respingere între doi poli magnetici.

Raportul dintre unitatea electrostatică și unitatea corespunzătoare electromagnetică este un multiplu sau submultiplu al unei constante c, a cărei valoare este $3 \cdot 10^{10}$; se menționează că această valoare este egală, în limitele erorilor experimentale, cu viteza luminii. Această relație are o semnificație teoretică importantă arătată de Maxwell, și anume că viteza de propagare a undelor electromagnetice este exact egală cu viteza luminii.

Deoarece multe din unitățile CGS în ambele sisteme au inconvenientul că sînt prea mari sau prea mici, pentru lucrările obișnuite s-a formulat un sistem de unități practice, care sînt folosite astăzi aproape exclusiv în măsurătorile electrice și electrochimice; în acest sistem unitățile tuturor parametrilor electrici sînt multipli sau submultipli exacți ai unităților electromagnetice corespunzătoare (respectiv ai unităților electrostatice).

Pentru a ușura exprimarea cantităților electrice în aceste unități, s-au adoptat o serie de unități practice considerate ca *unități internaționale*.

Cantitatea de electricitate. Dacă în relația (1) se consideră $q_1 = q_2 = 1$, $l = 1$ cm și $D = 1$, rezultă că $f = 1$ dyn. Deci, unitatea de cantitate de electricitate este *cantitatea de electricitate care atrage sau respinge cu o forță de o dină o cantitate egală de electricitate așezată în vid la distanța de 1 cm*. Această cantitate de electricitate fiind foarte mică, în practică în locul unității CGS e.s. se folosește *coulombul* (simbol C).

Un coulomb este egal cu $3 \cdot 10^9$ CGS e.s. Coulombul reprezintă o sarcină egală cu $6{,}3 \cdot 10^{18}$ electroni (după cum atomul-gram corespunde la $6 \cdot 10^{23}$ atomi), electronul fiind considerat ca sarcina elementară de electricitate negativă.

Potențial electric. Potențialul într-un punct al cîmpului electric reprezintă *lucrul mecanic săvîrșit pentru a deplasa unitatea de sarcină electrică pozitivă de la infinit la punctul considerat*; se notează cu V.

Lucrul mecanic necesar deplasării unității de sarcină pozitivă între două puncte A și B, avînd potențialele V_A și V_B, este egal cu

diferenţa de potenţial dintre cele două puncte. Pentru o sarcină q lucrul mecanic necesar va fi

$$A = q\,(V_A - V_B). \qquad (4)$$

Este important de menţionat că se poate măsura numai diferenţa de potenţial şi nu potenţialul însuşi.

Atît potenţialul electric, cît şi diferenţa de potenţial (tensiunea electrică), sînt acelaşi fel de mărimi şi se măsoară în aceleaşi unităţi.

Ca unitate practică de potenţial se foloseşte *voltul* (simbol V). Diferenţa de potenţial între două puncte este 1 V, dacă o sarcină de 1 C ce se deplasează între cele două puncte (indiferent de drum) efectuează un lucru mecanic de 1 J. Din relaţia (4), făcînd înlocuirile: $A = 1$ J $= 10^7$ erg; $q = 1$ C $= 3 \cdot 10^9$ CGS e.s., se obţine

$$1\ \text{V} = \frac{10^7}{3 \cdot 10^9} = \frac{1}{300}\ \text{CGS e.s.}$$

Curentul electric continuu. Cînd cîmpul electric nu este creat într-un dielectric, ci într-un conductor, sub acţiunea forţelor electrice se produce o deplasare a sarcinilor şi, în consecinţă, ia naştere un curent electric. Într-un conductor metalic curentul electric este definit ca un flux de electroni ce se deplasează în circuit închis, de la polul negativ la polul pozitiv, adică tocmai invers decît sensul convenţional. Această deosebire nu are în mod practic o însemnătate specială. Cînd conductorul este soluţia unui electrolit, va avea loc deplasarea sarcinilor de sens contrar în sensuri opuse (v. şi conductorii electrici, pag. 21).

Curentul electric este deci funcţie de presiunea electronică în interiorul conductorului, care determină şi valoarea caracteristicilor sale.

Forţa electromotoare. Forţa electromotoare E este diferenţa de potenţial (tensiunea electrică) între capetele A şi B ale unui generator de curent sau la capetele A şi B ale unui conductor, cînd circuitul este deschis. Dacă V_A şi V_B sînt potenţialele la cele două capete A şi B, atunci

$$E = V_A - V_B.$$

Forţa electromotoare este proporţională cu diferenţa presiunilor electronice în punctele A şi B; diferenţele de presiune nu depind de faptul că un corp este încărcat pozitiv şi celălalt negativ, ci se comportă la fel şi pentru două corpuri pozitive sau negative, dacă presiunile lor sînt diferite.

Legile de care ascultă diferenţele de potenţial sînt independente de starea electrică a pămîntului, care este considerată neutră.

Forţa electromotoare E se măsoară în volţi, ca şi potenţialul static al unui cîmp electric.

Intensitatea. Se numeşte *intensitate* a curentului *numărul de coulombi care trec într-o secundă prin secţiunea conductorului.*

Dacă prin secțiunea conductorului au trecut q coulombi în t secunde, intensitatea I în acest conductor va fi: $I = \frac{q}{t}$.

Dacă se presupune $q = 1$ C și $t = 1$ s, atunci unitatea de intensitate va fi: $I = \frac{1 \text{ coulomb}}{1 \text{ secundă}} = 1$ amper. (5)

Din relația (5) rezultă că 1 coulomb = 1 amper · 1 secundă sau, în general,

$$q = I \cdot t. \tag{6}$$

Unitatea de intensitate este deci *amperul* (simbol A), care reprezintă un curent de un coulomb ce trece într-o secundă prin secțiunea conductorului.

Amperul *internațional* este definit prin *cantitatea de curent care depune într-o secundă 0,001118 g argint dintr-o soluție de azotat de argint.*

Rezistența. Cantitatea de electroni care trece printr-un conductor în unitatea de timp nu depinde numai de presiunea electronilor, ci și de ușurința cu care poate fi străbătut conductorul; această cantitate de electricitate va fi deci proporțională cu secțiunea conductorului S, cu intensitatea cîmpului electric H care acționează în conductor și cu o constantă γ, funcție de natura conductorului; deci

$$I = \gamma HS. \tag{7}$$

H se măsoară prin definiție în V/m; în cazul de față $H = \frac{E}{l}$, unde $E = V_A - V_B$ este diferența de potențial între capetele conductorului și l — lungimea conductorului.

Înlocuind în relația (7) valoarea lui H, se obține

$$I = \frac{E}{\frac{l}{\gamma S}}.$$

Notînd $\frac{l}{\gamma S} = R$, rezultă

$$I = \frac{E}{R}. \tag{8}$$

Mărimea R reprezintă *rezistența electrică* a conductorului; mărimea γ reprezintă *conductibilitatea specifică (conductivitatea)* conductorului. Inversul lui γ, $\rho = \frac{1}{\gamma}$, se numește *rezistența specifică (rezistivitatea)* conductorului; deci, se poate scrie

$$R = \frac{l}{\gamma S} = \rho \frac{l}{S}. \tag{9}$$

Relația (8), cunoscută sub numele de *legea lui Ohm*, arată legătura care există între intensitate, tensiune și rezistența conductorului.

Dacă în relaţia (8) se consideră $E = 1$ V şi $I = 1$ A, se obţine unitatea de rezistenţă:

$$R = \frac{1\text{ V}}{1\text{ A}} = 1\text{ ohm.} \tag{10}$$

Ohmul (simbol Ω) este deci unitatea de rezistenţă electrică şi reprezintă *rezistenţa unui conductor străbătut de un curent de 1* A *avînd între extremităţile conductorului o tensiune de 1* V.

Ohmul internaţional este definit prin *rezistenţa opusă, la trecerea unui curent la 0°C, de o coloană de mercur cu lungimea de 106,3 cm. cu secţiunea de 1* mm² *şi greutatea de 14,4521* g.

Dacă în relaţia $R = \rho \frac{l}{S}$ se consideră $l = 1$ m şi $S = 1$ m², rezultă

$$R = \rho \frac{1\text{ m}}{1\text{ m}^2} \text{ sau } \rho = R \frac{1\text{ m}^2}{1\text{ m}},$$

adică rezistivitatea conductorului este rezistenţa la 0°C a unui conductor cu lungimea de 1 m şi cu secţiunea de 1 m².

Inversul rezistenţei R, adică $\frac{\gamma S}{l}$, reprezintă *conductanţa* conductorului. Unitatea de conductanţă este *siemens*-ul care este de fapt inversul ohmului. Un conductor cu $R = 1\ \Omega$ are conductanţa 1 siemens.

Energia şi puterea electrică. Din relaţia (4) s-a constatat că, atunci cînd cantitatea de electricitate q trece de la punctul A cu potenţialul V_A la punctul B cu potenţialul V_B, lucrul mecanic produs, care reprezintă energia electrică W cheltuită, este

$$W = q\ (V_A - V_B).$$

Notînd cu E diferenţa de potenţial dintre A şi B şi ţinînd seamă că $q = I \cdot t$, conform relaţiei (6), rezultă

$$W = EIt. \tag{11}$$

Energia electrică este deci produsul între tensiunea electrică, intensitate şi timp.

Puterea curentului într-o porţiune oarecare de circuit este egală cu cantitatea de energie cedată într-o secundă de circuitul electric; deci

$$P = EI. \tag{12}$$

Unitatea de putere este *wattul* (simbol W), care se defineşte prin *energia electrică cheltuită într-o secundă într-un circuit străbătut de un curent de un amper sub o tensiune de un volt.*

Unitatea de energie electrică este *wattora* (simbol Wh), care *reprezintă cantitatea de energie necesară pentru a întreţine în conductor o putere de un watt timp de o oră.*

În expresia energiei electrice, E se măsoară în volți, I în amperi și t în secunde; considerînd că $I \cdot t = 1$ C și $E = 1$ V, rezultă

$$W = 1 \text{ volt} \cdot 1 \text{ coulomb} \cdot$$

Dar $1 \text{ V} = \frac{1}{300}$ erg, iar $1 \text{ C} = 3 \cdot 10^9$ CGS e.s.,

de unde

$$1 \text{ V} \cdot 1 \text{ C} = \frac{3 \cdot 10^9}{300} = 10^7 \text{ erg} = 1 \text{ J}. \tag{13}$$

Deci, cînd intensitatea curentului este de un amper, energia este un joule pe secundă, iar puterea, un watt.

De aici rezultă

$1 \text{ Ws} = 1 \text{ J}$ sau $1 \text{ W} = \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ s}} = 10^6$ CGS e.s., iar $1 \text{ kWh} = 3\,600\,000$ J.

Energia unui curent de E volți și I amperi într-un timp t va fi

$$EIt \text{ jouli} = E \cdot I \cdot t \cdot 10^7 \text{ ergi}, \tag{14}$$

iar puterea

$$EI \text{ watt} = E \cdot I \cdot 10^7 \text{ erg/s}. \tag{15}$$

Efectul termic al curentului. În concordanță cu primul principiu al termodinamicii, energia de orice formă poate fi transformată într-o cantitate echivalentă de căldură.

Cînd curentul electric traversează un conductor, respectiv o rezistență, energia electrică dezvoltată în conductor este transformată în energie calorică; conform legii *Joule-Lenz*, cantitatea de căldură dezvoltată este proporțională cu energia electrică folosită, adică

$$q = K(V_A - V_B)\, It,$$

unde $V_A - V_B = E$ reprezintă tensiunea la capetele rezistenței.

Deci:

$$q = KEIt \text{ cal}. \tag{16}$$

Experimental se determină prin calorimetrie că 4,182 J de energie electrică produc totdeauna o cantitate de căldură de o calorie; valoarea 4,182 reprezintă *echivalentul electric al căldurii*, adică factorul cu care trebuie multiplicat numărul de calorii pentru a-l converti în lucru electric; rezultă deci

$$1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg} = 0{,}239 \text{ cal}. \tag{17}$$

Dacă în relația (16) se consideră $E = 1$ V, $I = 1$ A și $t = 1$ s, adică un lucru electric de 1 joule, rezultă $q = K = 0{,}239$. Înlocuind în relația (16) rezultă:

$$q = 0{,}239\, EIt.$$

Conform legii lui Ohm $E = RI$, unde R este rezistența conductorului, deci

$$q = 0{,}239\, RI^2t, \tag{18}$$

care este forma cea mai răspîndită a legii Joule-Lenz.

Relația (18) se referă la efectul termic al curentului electric continuu; un efect asemănător produce însă și trecerea unui curent alternativ prin conductor. Relația lui Joule se aplică și în acest caz, ținînd seamă de decalajul de fază al curentului alternativ, adică de cos φ; relația (18) devine:

$$\begin{aligned} &\text{pentru curentul alternativ monofazic } q = 0{,}239\, I^2 R\, t \cos\varphi\,. \\ &\text{pentru curentul alternativ trifazic } q = 0{,}239 \sqrt{3}\, I^2 R\, t \cos\varphi\,. \end{aligned} \qquad (19)$$

În cazul curentului alternativ efectul termic este, după cum se vede din relațiile (19), cu atît mai bun, cu cît decalajul de fază este mai mic. Deoarece decalajul de fază crește cu creșterea intensității și cu frecvența și scade cu creșterea tensiunii, există o modalitate precisă ca prin alegerea sursei de curent și construcția cuptorului electric să se obțină un cît mai mic decalaj de fază.

Aplicațiile practice ale efectului electrotermic au pus bazele *electrotermiei*, care formează astăzi o industrie nouă de mare importanță — industria temperaturilor înalte.

CAPITOLUL I

EFECTELE CHIMICE ALE CURENTULUI ELECTRIC

A. CONDUCTORII ELECTRICI

Se poate considera teoretic că toate formele de materie pot conduce curentul electric; puterea lor conducătoare variază însă în limite foarte largi. De exemplu, parafina conduce curentul de 10^{24} ori mai slab decît argintul, astfel încît se poate spune că parafina este un foarte slab conductor. După comportarea lor, corpurile se împart în două mari clase (deşi o separare netă între cele două grupe este greu de făcut): buni conductori (sau conductori) şi rău conductori (sau dielectrici).

Corpurile capabile de a pune în libertate electroni sau ioni dau posibilitatea unei uşoare canalizări a curentului electric; cu cît mişcarea ionilor sau a electronilor este mai mare, cu atît conductibilitatea conductorului creşte.

Corpurile slab ionizate (de exemplu apa) sau corpurile în care electronii trec greu de la o moleculă la alta sau în care atomii captează şi reţin electroni au o conductibilitate electrică extrem de slabă.

Conductorii electrici se împart în trei clase, după cum curentul care-i traversează este format: 1) dintr-un curent de electroni *(conductori electronici)*; 2) dintr-un curent de ioni *(conductori ionici)*; 3) dintr-un curent de ioni şi electroni *(conductori micşti)*.

Conductorii electronici (metalici). În această categorie intră metalele, aliajele metalice, carbonul şi grafitul, unele sulfuri metalice (PbS, CuS, CdS), carburile şi unii oxizi metalici. Metalele sînt în general cei mai buni conductori de electricitate. Trecerea curentului prin aceşti conductori nu produce nici transport, nici transformare de materie.

Conform concepţiilor actuale metalul este format dintr-o reţea ionică relativ stabilă. În spaţiile libere ale acestei reţele există o *„ceaţă electronică"* formată din electroni slab legaţi de ionii reţelei. Electronii liberi se pot deplasa cu uşurinţă sub influenţa unui cîmp electric. Sub acţiunea cîmpului electric electronii liberi (sau slab legaţi) care se găsesc în structura cristalină produc un impuls în ceaţa electronică care poartă astfel curentul, în timp ce protonii fixaţi în masa atomului rămîn nemişcaţi. Un mecanism asemănător explică conductibilitatea grafitului. Prezenţa electronilor liberi sau slab legaţi alături de ceilalţi electroni este pusă în evidenţă şi prin alte fenomene, ca: o mare conductibilitate calorică, valori mari ale capacităţii calorice şi entropiei, anumite proprietăţi optice (absorbţie puternică şi posibilitate de reflexie), precum şi prin cristalizări în formă de reţele caracte-

rizate printr-o mare densitate a materiei, adică printr-un număr de coordinație ridicat (8—12).

Sub influența cîmpului electric, electronii cîștigă un moment adițional într-o anumită direcție (direcție opusă aceleia a curentului, întrucît electronii au sarcină negativă). Prin ciocnirea lor cu atomii conductorului metalic, excesul de energie a electronilor se distribuie între toți atomii și, ca urmare, se observă o ridicare de temperatură. Efectul caloric rezultat este exprimat prin legea Joule-Lenz [relația (18)].

Conductorii electronici verifică legea lui Ohm: $E = IR$.

În general, conductibilitatea electronică este mai mare decît conductibilitatea ionică; astfel, conductibilitatea argintului este de 10^6 ori mai mare decît conductibilitatea azotatului de argint topit.

Conductibilitatea conductorilor metalici crește cu scăderea temperaturii sau, invers, rezistența electrică crește cu mărirea temperaturii; această variație a rezistenței este exprimată prin relația generală:

$$R_\theta = R_{\theta_0}[1 + \alpha(\theta - \theta_0)], \qquad (1)$$

în care coeficientul de temperatură al rezistenței $\alpha = \frac{dR}{d\theta}$ este pozitiv pentru conductorii electronici (metale, aliaje, carbon și grafit, carburi etc.) și negativ pentru conductorii ionici.

La unii conductori electronici, creșterea conductibilității cu scăderea temperaturii atinge valori foarte mari, în special în apropierea punctului zero absolut, unde conductibilitatea devine infinită (rezistența nulă). Acest fenomen, cunoscut sub numele de *supraconductibilitate*, a fost observat prima oară la mercur în 1911, apoi la staniu, plumb, telur, indiu, toriu, titan, niobiu, galiu, precum și la unii compuși metalici ca, de exemplu, CuS; acest fapt este cu atît mai surprinzător, cu cît cuprul nu prezintă fenomenul de supraconductibilitate, iar sulful este un dielectric. Saltul schimbării de conductibilitate a metalelor apare într-un interval de timp de cîteva secunde, foarte aproape de zero absolut; el se produce într-un domeniu foarte îngust de temperatură. La combinațiile metalice fenomenul este mai slab.

Conductori ionici sau **electroliți.** În această categorie intră toate sărurile metalice în stare solidă, lichidă sau în soluție, acizii și bazele în stare pură sau în soluție în diferiți solvenți, coloizii ca, de exemplu, oxizii, hidroxizii și sulfurile și, în sfîrșit, gazele.

Spre deosebire de conductorii metalici, electroliții nu au electroni liberi, deoarece aceștia sînt fixați prin acțiuni electrostatice la atomi, formînd ionii; atomii cu surplus de electroni vor avea sarcină negativă, ceilalți — pozitivă (a se vedea mecanismul disociației electrolitice).

Sub influența unui cîmp electric, ionii de sine stătători se vor mișca spre cei doi electrozi și astfel transportul curentului va fi legat și de un transport de materie, care poate fi însoțit și de transformări chimice. Această comportare este valabilă și la electroliții în stare solidă, la care însă de cele mai multe ori se mișcă numai un singur fel de ioni, pe cînd ceilalți rămîn nemișcați; acest gen de *conductibilitate*

unipolară se întîlnește, de exemplu, la sărurile de argint, la care se deplasează numai ionii de argint (cationii), în timp ce la fluorură de bariu se deplasează numai ionii de fluor (anionii).

Conductibilitatea conductorilor ionici, spre deosebire de a celor electronici, crește în general cu temperatura.

Conductorii electrolitici verifică legea lui Ohm. În cazurile cînd au loc transformări la electrozi sau în concentrația soluției datorită transformărilor la electrozi, apare o forță contraelectromotoare (tensiune de polarizare) E_p, care modifică legea lui Ohm sub forma:

$$E = E_p + RI. \tag{2}$$

Electrochimia se ocupă în special cu studiul electroliților și cu fenomenele de transformare produse de trecerea curentului electric prin soluția unui electrolit.

Tot în grupa conductorilor ionici pot intra și gazele; în general, la temperatura și presiunea obișnuită, un gaz în stare normală este rău conducător de electricitate, avînd o conductibilitate neglijabilă; sub influența umidității, a unei temperaturi ridicate sau a unor radiații (radioactive, ultraviolete etc.) gazele devin conducătoare. Această conductibilitate se datorește apariției ionilor în gaz (ionizarea gazelor). Conductibilitatea gazelor este deci de natură ionică; cu toate acestea, gazele verifică legea lui Ohm.

Conductori micști. Tranziția între conductorii electronici și ionici nu este întotdeauna netă; în numeroase cazuri se întîlnesc conductori electrici în care curentul este condus simultan și de electroni și de ioni; astfel sînt mulți compuși metalici ca, de exemplu, forma β a sulfurii de argint, care conduce curentul electric în proporție de 80% ca conductor ionic și 20% ca conductor electronic; de asemenea, amalgamele metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase în amoniac lichid se comportă ca conductori micști. Bromura de cupru topită este un conductor electronic, în timp ce un amestec de bromură de cupru și sulfură de sodiu sau sulfură de fier sînt conductori ionici, iar un amestec de bromură de cupru și sulfură de nichel alcătuiesc un conductor electronic.

Anumite substanțe conduc curentul ca un electrolit într-un interval de temperatură, și ca un conductor electronic în alt interval; astfel, bromura de cupru schimbă modul de conductibilitate între 200 și 300°C.

Toți acești conductori poartă denumirea de *conductori micști;* conductibilitatea mixtă admite, deci, existența simultană în structura compusului respectiv atît a electronilor liberi sau slab legați, cît și a ionilor.

Acest fel de conductibilitate mixtă apare și în cazul multor aliaje, în care metalele separate sînt conductori electronici; astfel, trecerea curentului prin amalgamele de sodiu sau potasiu este însoțită de transportul unei cantități apreciabile de metal alcalin în direcție opusă trecerii curentului; observații asemănătoare au fost făcute și asupra unora dintre aliajele topite, ceea ce dovedește apariția unor compuși ionizați în constituția aliajului.

B. ELECTROLIZA. LEGI CALITATIVE

Prin *electroliză* se înțelege *procesul de descompunere chimică permanentă pe care-l suferă un electrolit la trecerea curentului electric.*

Să considerăm o *celulă de electroliză* (electrolizor) formată dintr-un vas *A* în care se găsesc soluția unui electrolit, de exemplu o soluție de acid clorhidric, și două lame metalice, inatacabile, doi *electrozi*, legate la o sursă exterioară de curent continuu, de exemplu la un dinam (fig. 1).

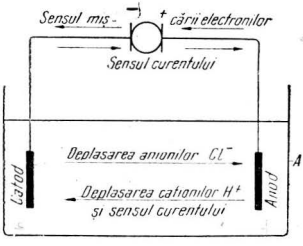


Fig. 1. Sensul curentului și al mișcării electronilor în procesul de electroliză.

Soluția de acid clorhidric, disociat prin dizolvare în ioni Cl^- și ioni H^+, va suferi influența cîmpului electric creat de trecerea curentului.

Ionii pozitivi H^+, *cationii,* vor fi atrași și se vor îndrepta spre electrodul negativ *(catod);* cationi sînt ionii metalelor, ionii H^+ și NH_4^+. Ionii încărcați negativ Cl^-, *anionii,* se vor îndrepta spre electrodul pozitiv *(anod),* adică în sensul potențialelor crescătoare; anioni sînt ionii metaloizilor, ai radicalilor acizi și ionul OH^-.

Dacă anumite condiții sînt îndeplinite, ionii H^+ și Cl^- se vor descărca la cei doi electrozi cu formare de clor și hidrogen.

Mecanismul electrolizei. Să considerăm în celula de electroliză soluția unui electrolit binar uni-univalent AC, disociat în ionii săi A^- și C^+; sub acțiunea cîmpului electric creat de un curent care traversează soluția, ionii se mișcă spre cei doi electrozi, transportînd curentul. În contact cu electrozii, adică în punctele unde conductorul electric se transformă din conductor ionic în conductor electronic, ionii pierd sarcinile lor electrice:

$$\begin{array}{l} \text{La catod } C^+ + \varepsilon \rightarrow C \\ \text{La anod } A^- - \varepsilon \rightarrow A \end{array} \quad (\varepsilon \text{ este sarcina electronului})$$

Echilibrul atractiv va fi rupt și ionii descărcați vor fi puși în libertate sub formă de atomi[1]).

În același timp însă, sarcinile ionilor vor neutraliza sarcinile electrozilor. Electronii eliberați la anod vor trece în circuitul exterior îndreptîndu-se spre polul pozitiv al sursei de curent; în același timp,

[1]) Se va vedea mai departe, la tensiunea de descompunere (cap. XII), că electroliza este condiționată și de valoarea tensiunii curentului aplicat la cei doi electrozi.

de la polul negativ al sursei de curent, electronii se deplasează spre catod unde neutralizează cationii.

Pentru a menține constantă diferența de potențial care există între electrozi, aceștia sînt alimentați incontinuu cu curent exterior.

Pe măsură ce ionii se descarcă și se depun la electrozi sub formă de atomi, alți ioni din soluție transportă curentul în cele două sensuri. Experiența arată o scădere a concentrației electrolitului, între cei doi electrozi, mult mai accentuată în imediata vecinătate a electrozilor și cu atît mai mare, cu cît durata electrolizei este mai lungă; dacă durata trecerii curentului nu este prea mare, centrul soluției nu suferă o transformare apreciabilă.

În timpul electrolizei soluția rămîne neutră din punct de vedere electric în orice punct al său, deoarece nu se observă nici un fenomen de electrizare aparentă.

Ionii în soluție sînt hidratați, ca urmare a acțiunilor electrostatice între sarcina ionului și moleculele polare ale apei. În mișcarea lor către electrozi ionii transportă, deci, un număr de molecule de apă care ajung în vecinătatea electrozilor. Prin descărcarea ionilor la electrozi, apa de hidratare rămîne în jurul electrozilor și în felul acesta mărește scăderea concentrației electrolitului în vecinătatea imediată a acestora. Unele teorii atribuie o importanță deosebită apei de hidratare în mecanismul de descărcare a ionilor, atribuind ionilor H^+ și OH^- un rol intermediar în procesul care are loc la electrozi.

Cînd electrolitul care suferă procesul de electroliză este format din ioni compuși sau din ioni polivalenți, descărcarea la electrozi decurge în același mod.

De exemplu, pentru soluția de $CuCl_2 \rightleftarrows Cu^{2+} + 2Cl^-$

$$\text{La anod } 2Cl^- - 2\varepsilon \rightarrow 2Cl$$

$$\text{La catod } Cu^{2+} + 2\varepsilon \rightarrow Cu$$

Pentru o soluție de $H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-}$

$$\text{La anod } SO_4^{2-} - 2\varepsilon \rightarrow SO_4$$

$$\text{La catod } 2H^+ + 2\varepsilon \rightarrow 2H$$

În concluzie, procesul de electroliză provoacă la catod cîștig de electroni, deci o *reducere*, iar la anod, o pierdere de electroni, deci o *oxidare*.

Polarizarea electrozilor prin electroliză. Să considerăm dispozitivul de electroliză reprezentat în fig. 2, format din celula de electroliză D cu cei doi electrozi A și C legați la sursa de curent P prin intermediul rezistenței variabile R și al ampermetrului A' legat în serie; circuitul poate fi închis sau deschis cu întrerupătorul I. În paralel, la bornele celulei de electroliză se leagă voltmetrul V.

1. Să presupunem în primul caz că celula de electroliză conține o soluție de sulfat de cupru, iar cei doi electrozi sînt plăci de cupru de dimensiuni egale, așezate la distanță fixă una de alta. Să presupu-

nem cursorul rezistenței variabile așezat la maxim, astfel încît nici un curent să nu străbată circuitul; micșorînd treptat rezistența, prin circuit va trece un curent din ce în ce mai puternic. Dacă se notează de fiecare dată valorile crescînde ale intensității I, citită la ampermetru, și forța electromotoare (tensiunea) E corespunzătoare, citită la voltmetru, și se iau aceste valori pe două axe de coordonate se va obține o dreaptă pornind din punctul 0 (fig. 3, *a*); aducînd rezistența la punctul inițial se ajunge din nou la punctul 0, atît la ampermetru, cît și la voltmetru. În acest caz, orice punct al curbei verifică legea lui Ohm $E = IR$, unde R reprezintă rezistența în circuit.

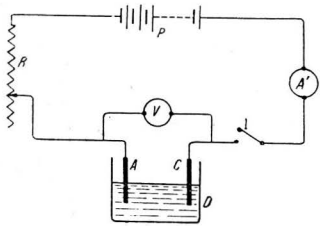


Fig. 2. Dispozitiv pentru electroliză:

P — sursă de curent continuu; *R* — rezistență variabilă; *V* — voltmetru; *I* — întrerupător; *D* — vas de electroliză; *A* — anod; *C* — catod; *A'* — ampermetru.

2. Să considerăm cazul că electrolizorul conține o soluție de acid sulfuric și doi electrozi de platină de dimensiuni egale, așezați la distanță fixă. Se repetă experiența precedentă; se observă că prin micșorarea rezistenței curba nu mai trece prin aceleași puncte, ci urmează drumul liniei punctate (fig. 3, *b*). Cînd rezistența revine la maxim, intensitatea scade la zero, însă voltmetrul nu arată tensiunea zero ca în cazul precedent, ci o tensiune E_p care scade treptat pînă la zero. Legea lui Ohm devine în acest caz

$$E = E_p + IR,$$

unde e este tensiunea remanentă citită la voltmetru.

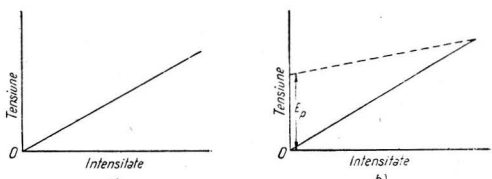


Fig. 3. Polarizarea electrozilor:

a — electroliză fără polarizare; *b* — electroliză cu polarizare.

Fenomenele se explică în modul următor. În primul caz, la anod se dizolvă cupru, care trece în soluție, sub formă de $CuSO_4$, în timp ce la catod se depune aceeași cantitate de cupru; în acest fel nu are

loc nici o transformare chimică nici în electrolit, nici la electrozi și totul se reduce la un transport de cupru de la anod la catod; de aceea, legea lui Ohm este verificată.

În al doilea caz, prin trecerea curentului, apa acidulată cu acid sulfuric se descompune dînd H_2 la catod și O_2 la anod, pe suprafața electrozilor de platină depunîndu-se o pătură de gaz; se formează astfel un element galvanic (o pilă) cu gaz, avînd o forță electromotoare proprie $E_p = 1{,}1$ V, care produce un curent de sens invers curentului folosit la electroliză. Această forță electromotoare, numită *forță contraelectromotoare* sau *tensiune de polarizare*, dispare cu încetul prin întreruperea curentului și scade la zero cînd gazele acumulate la electrozi dispar. Fenomenul este cunoscut sub numele de *polarizare*; aproape toate procesele de electroliză sînt însoțite de fenomene de polarizare. Din aceste motive legea lui Ohm nu mai este valabilă decît cu modificarea arătată în relația (2), care ține seamă de tensiunea de polarizare E_p[1]).

Reacții secundare. Procesele de electroliză simplă, produse prin descărcarea simultană a anionilor și a cationilor la cei doi electrozi, constituie *reacții electrochimice primare*; în numeroase cazuri produșii primari de electroliză intră în reacții cu caracter pur chimic, fie între ei, fie cu solventul sau electrolitul dizolvat, fie cu electrodul, dînd așa-numitele *reacții secundare*. După specificul lor, reacțiile secundare se împart în următoarele grupe:

1. *Polimerizarea particulelor primare.* Acesta este cazul celor mai multe gaze, care se unesc la electrod într-un dimer:

$$H + H = H_2;\quad Cl + Cl = Cl_2;\quad O + O = O_2;\quad Br + Br = Br_2$$

care apoi se degajă sub formă de gaz.

În această grupă se poate considera și unirea particulelor primare într-un polimer, de exemplu formarea unui depozit metalic (rețea cristalină metalică) la catod.

2. *Descompunerea particulelor primare.* Acest caz privește, în special, electroliza compușilor organici; de exemplu, la electroliza acidului acetic sau a unui acetat solubil, disociat, în jurul anodului apare anionul CH_3COO^- care nu se descarcă ca atare, ci se descompune în C_2H_6 și CO_2:

$$2\,CH_3COO^- \rightarrow C_2H_6 + 2\,CO_2 + 2\varepsilon.$$

La electroliză toți acizii și sărurile organice se comportă în mod analog.

3. *Atacul electrozilor.* La electroliza apei cu anod de cărbune, oxigenul degajat la anod atacă puternic electrodul, cu formare de CO_2:

$$C + 2\,O = CO_2.$$

[1]) V. cap. XII Polarizarea.

La electroliza sulfatului de cupru cu anod de cupru, anodul se dizolvă în soluție prin acțiunea radicalului SO_4:

$$Cu + SO_4 = CuSO_4.$$

Fenomenul de *dizolvare anodică* în timpul electrolizei este aproape general cînd se folosesc electrozi atacabili (cupru, zinc, cadmiu, mercur, fier etc.); de aceea, în analiza și în sinteza electrochimică se folosesc electrozi neatacabili de platină, aur, platină-iridiu etc.

4. *Acțiunea asupra solventului.* La electroliza unui sulfat alcalin, de exemplu K_2SO_4, la cei doi electrozi se degajă H_2 și O_2, în timp ce în soluție apa se alcalinizează în jurul catodului cu formare de KOH, iar în jurul anodului se acidulează cu formare de H_2SO_4.

Acest fel de reacții secundare sînt de natură pur electrochimică și se datoresc faptului că ionii apei, H^+ și OH^-, se descarcă la electrozi înaintea ionilor K^+ și SO_4^{2-}.

5. *Acțiunea asupra electrolitului.* La electroliza acidului azotic, H_2 catodic acționează asupra electrolitului:

$$4\,H_2 + HNO_3 = NH_3 + 3\,H_2O.$$

La electroliza unei soluții de clorură stanoasă, la anod se produce reacția:

$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4 \text{ etc.}$$

Acest fel de reacții formează principiul oxidărilor și reducerilor electrolitice.

6. *Interacțiunea particulelor primare.* Exemplul clasic este electroliza soluției unei cloruri alcaline, de exemplu NaCl. Prin electroliza primară, la anod se formează clor și la catod NaOH, care în anumite condiții de lucru pot da hipocloriți, clorați sau percloraţi.

Reacțiile secundare au o foarte mare importanță în electrochimia aplicată și stau la baza a numeroase industrii electrochimice; multe dintre reacțiile secundare pot fi evitate cînd produc tulburări în mersul unei electrolize.

C. LEGILE CANTITATIVE ALE ELECTROLIZEI

Legea lui Faraday. Deoarece în soluție electricitatea este purtată de corpuscule materiale (ioni), se deduce ușor că și cantitatea de materie pusă în libertate la electrozi trebuie să fie într-un raport de proporționalitate cu cantitatea de electricitate neutralizată. Această proporționalitate este exprimată prin legea lui Faraday, care se poate enunța în următoarele postulate:

1. *Lucrul chimic este același în tot circuitul exterior.* Dacă se leagă în serie mai multe celule de electroliză, conținînd soluții ale aceluiași electrolit, cantitatea de electrolit descompus într-un timp dat este *aceeași* în toate celulele, oricare ar fi forma și mărimea lor, suprafața electrozilor și concentrația în electrolit a soluției; ea depinde numai de intensitatea și durata curentului.

2. *Greutatea electrolitului descompus este proporțională cu intensitatea curentului I și cu durata sa t, adică cu cantitatea totală de electricitate q, care a traversat electrolitul.* Prin urmare, dacă G este greutatea substanței puse în libertate și $q = I\,t$, cantitatea de electricitate folosită, rezultă

$$G = KIt = Kq. \tag{3}$$

Legea este valabilă, chiar dacă intensitatea curentului ar fi variabilă, deoarece aplicînd relația (3) la intervale infinit mici de timp dt, prin integrare se ajunge la aceeași relație:

$$G = K\int I\,dt = KIt = Kq.$$

Coeficientul de proporționalitate $K = \frac{G}{q}$ se numește *echivalent electrochimic* al electrolitului; el reprezintă *cantitatea de electrolit descompus de unitatea de cantitate de electricitate,* adică de 1 C. În tabela 1 se indică echivalenții electrochimici ai cîtorva elemente.

Tabela 1

Echivalenții electrochimici ai cîtorva elemente

Elementul	Valența	K (mg)	Elementul	Valența	K (mg)
Hidrogen	1	0,01045	Cupru	2	0,3294
Oxigen	2	0,08209	Brom	1	0,8281
Clor	1	0,36743	Cadmiu	2	0,5824
Fier	2	0,2893	Argint	1	1,1180
Cobalt	2	0,3054	Iod	1	1,3152
Nichel	2	0,3041	Mercur	2	1,0394

3. *Echivalenții electrochimici sînt proporționali cu echivalenții chimici.* Dacă M reprezintă greutatea moleculară a unui electrolit sau greutatea atomică a unui element și z valența respectivă, echivalentul chimic va fi M/z. Echivalenții electrochimici K au fost determinați experimental prin măsurători electrolitice cantitative foarte precise. După cum se poate vedea din tabela 2, raportul dintre echivalentul electrochimic K și echivalentul chimic M/z corespunzător este întotdeauna constant, indiferent de natura electrolitului.

Tabela 2

Raportul dintre echivalentul electrochimic și echivalentul chimic

Electrolitul	z	K (g)	M	$K / \frac{M}{z}$
$AgNO_3$	1	0,00176	170	$1{,}036 \cdot 10^{-5}$
KCl	1	0,00077	94,5	$1{,}036 \cdot 10^{-5}$
HCl	1	0,00038	36,5	$1{,}036 \cdot 10^{-5}$
$Pb(NO_3)_2$	2	0,000172	330	$1{,}036 \cdot 10^{-5}$
$CuCl_2$	2	0,00069	134	$1{,}036 \cdot 10^{-5}$
Al_2Cl_6	6	0,00046	266	$1{,}036 \cdot 10^{-5}$

Din tabelă rezultă că raportul $K/\frac{M}{z}$ este constant și egal cu 1,036 · $\cdot 10^{-5}$; deci

$$K = 1{,}036 \cdot 10^{-5} \frac{M}{z} \tag{4}$$

și înlocuind în relația (4) pe K cu valoarea din (3), se obține

$$\frac{G}{q} = 1{,}036 \cdot 10^{-5} \frac{M}{z}. \tag{5}$$

Dacă q reprezintă cantitatea de electricitate necesară pentru a descărca 1 echivalent-gram substanță, $G = M/z$; înlocuind această valoare în relația (5) rezultă

$$\frac{1}{q} = 1{,}036 \cdot 10^{-5} \text{ sau } q = \frac{10^5}{1{,}036} = 96\,500\ \text{C}^1). \tag{6}$$

Ultimul postulat se mai poate, deci, enunța: *Pentru a descompune un echivalent-gram de electrolit sînt necesari 96 500* C, *sau 96 500* C *pun în libertate un echivalent-gram de hidrogen (sau metal) la catod și concomitent un echivalent-gram oxigen (sau metaloid) la anod.*

Cantitatea de electricitate de 96 500 C este numită constanta lui *Faraday* și se notează cu *F*.

Deoarece 1 C = 1 As (amper-secundă), se poate scrie:

$$96\,500\ \text{C} = 96\,500\ \text{As} = 26{,}8\ \text{Ah} = 1\ F. \tag{7}$$

Legea lui Faraday este cu totul generală; anomaliile care apar în multe cazuri (electroliza apei, electroliza sărurilor topite, unele oxidări și reduceri electrolitice) se datoresc reacțiilor secundare și pot fi evitate luîndu-se anumite precauții.

Sarcina electrică a ionilor. Dacă un echivalent-gram dintr-un ion oarecare, de exemplu metalic, necesită pentru a fi neutralizat 96 500 C de electricitate negativă, urmează că el însuși are o sarcină de 96 500 C de electricitate pozitivă.

Sarcina electrică a unui ion-gram monovalent este deci 96 500 C = = 1 *F*.

Sarcina electrică a unui ion-gram de valență z va fi:

$$z \cdot 96\,500\ \text{C} = z \cdot F.$$

Masa electrică a unui singur ion este egală (în valoare absolută) cu valoarea electronului pentru ionii monovalenți și cu z electroni pentru ionii polivalenți.

Determinarea sarcinii electronului. Sarcina electrică a unui ion-gram monovalent este, cum s-a arătat mai sus, 96 500 C; pe de altă

[1]) Valoarea exactă este 96 487 ± 10 C pentru 1 echivalent-gram.

parte se poate spune că sarcina electrică a unui ion-gram monovalent este $N \cdot \varepsilon$ electroni, unde ε este sarcina electronului și N — numărul lui Avogadro = $6{,}023 \cdot 10^{23}$ (numărul de molecule cuprinse într-o moleculă-gram, respectiv numărul de ioni cuprinși într-un ion-gram). Deci

$$N \cdot \varepsilon = F \text{ sau } \varepsilon = \frac{F}{N} = \frac{96\,500}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 1{,}602 \cdot 10^{-19} \text{ C.}$$

Deoarece 1 C = $3 \cdot 10^9$ CGS e.s., rezultă

$$\varepsilon = 1{,}602 \cdot 10^{-19} \cdot 3 \cdot 10^9 \approx 4{,}80 \cdot 10^{-10} \text{ CGS e.s.} \qquad (8)$$

Determinarea cantității de curent utilizată în electroliză. Determinarea cantității de curent consumată într-o electroliză este principala și cea mai importantă aplicație a legii lui Faraday; dacă un echivalent-gram m de substanță necesită pentru a fi descărcat 1 F, o cantitate a din aceeași substanță va necesita pentru a fi descărcată la electrozi cantitatea de electricitate necunoscută q, de unde:

$$q = \frac{Fa}{m}. \qquad (9)$$

Deoarece $q = I \cdot t$, relația (9) poate fi utilizată și la determinarea intensității curentului sau a timpului de electroliză:

$$I = \frac{Fa}{mt} \text{ amperi și } t = \frac{Fa}{mI} \text{ secunde.} \qquad (10)$$

Factorul necunoscut în relația (9) a cantității de electricitate este a, care reprezintă cantitatea de materie pusă în libertate la electrod de q coulombi; valoarea lui a se determină experimental cu celule de electroliză speciale numite *coulombmetre* sau *voltametre*. *Oricare celulă de electroliză în care descompunerea are loc fără reacții secundare poate constitui un coulombmetru.*

Coulombmetrul se leagă în serie în circuitul celulei de electroliză la care trebuie să se determine cantitatea de curent folosită în timpul electrolizei, așa cum se arată fig. 4, în care D reprezintă celula de electroliză studiată, iar C coulombmetrul.

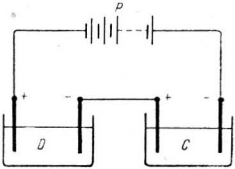


Fig. 4. Montarea coulombmetrului în circuitul de electroliză:
D — celula de electroliză; C — coulombmetru; P — sursa de curent.

Cantitatea de curent care traversează circuitul este aceeași în D și C, cele două celule fiind legate în serie. Determinînd pe a, greutatea substanței descărcate la electrod în coulombmetrul C, și înlocuind în relația (9) se găsește cantitatea de curent utilizată în celula de electroliză.

D. COULOMBMETRE. RANDAMENTE

Se cunosc în practică trei tipuri de coulombmetre: coulombmetre gravimetrice (cu cîntărire), coulombmetre cu gaz și coulombmetre de titrare.

Coulombmetre gravimetrice. Cele mai importante sînt *coulombmetrul de argint* și *coulombmetrul de cupru*, ambele fiind foarte precise și mult utilizate.

Coulombmetrul de argint. Aparatul este format dintr-un creuzet de platină *C* (fig. 5), care servește drept catod și în care se găsește o soluție 10% de azotat de argint; anodul este format dintr-un inel de argint *A* cufundat în soluție. Pentru ca particulele de argint care se pot desprinde mecanic de la anod să nu cadă în creuzet, anodul este introdus într-un sac semipermeabil *S*. Cantitatea de curent care traversează aparatul transportă de la anod la catod o cantitate de argint *a* care se depune pe creuzetul de platină și poate fi cîntărită.

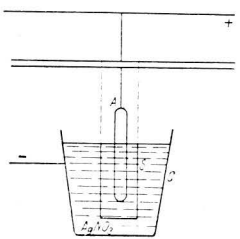


Fig. 5. Coulombmetru de argint: *A* — anod de argint; *C* — catod (creuzet de argint); *S* — sac.

Introducînd pe *a* în relația (9) se determină cantitatea de curent *q* utilizată la electroliză.

Coulombmetrul de argint dă rezultate foarte precise; cu ajutorul acestui aparat s-a putut determina exact unitatea de cantitate de electricitate (coulombul). Erorile au putut fi complet eliminate în cele trei tipuri de coulombmetre de argint utilizate. Coulombmetrul de argint este folosit numai pentru densități mici de curent; valorile cele mai favorabile ale densității de curent sînt cuprinse între 0,02 A/cm^2 la catod și 0,2 A/cm^2 la anod[1]).

Soluția de azotat de argint trebuie să fie foarte pură, să nu conțină substanțe organice și coloizi; în caz contrar, greutatea depunerii de argint depinde de felul coulombmetrului și de mărimea sa, dînd așa-numitul *„efect de curent"*. Depunerea de argint nu trebuie să fie striată. Soluția de azotat de argint este neutră sau slab acidă (1/1 000 000).

Coulombmetrul de cupru. Acesta este un aparat puțin costisitor și precis, din care motive este mult folosit în practica de laborator. Aparatul (fig. 6) este format dintr-un anod constituit din două plăci

[1]) *Densitatea de curent* exprimă numărul de amperi raportat la unitatea de suprafață a electrodului (ca unitate de suprafață se poate lua cm^2, dm^2 și în industrie chiar m^2). *Concentrația de curent* reprezintă numărul de amperi raportat la volumul soluției, în litri. Valorile acestor doi factori au o deosebită importanță în electroliză, deoarece influențează calitatea depunerilor metalice, mersul electrolizei, natura și cantitatea produselor puse în libertate la electrozi.

groase de cupru *A*, legate în paralel, și dintr-un catod *C* format dintr-o foaie subțire de cupru, așezat între cele două plăci ale anodului. Electrozii sînt cufundați într-un vas prismatic *E*, care conține drept electrolit un amestec format din: o soluție de 125 g/l $CuSO_4$; 50 g H_2SO_4 concentrat ($d = 1{,}98$) pentru a evita formarea de CuO în depunerea catodică de cupru; 50 g alcool pentru a evita formarea superoxizilor la anod și 1 000 ml apă distilată. Dacă soluția este neutră rezultatele sînt mai mari, deoarece soluția hidrolizează, cu formare finală de CuO.

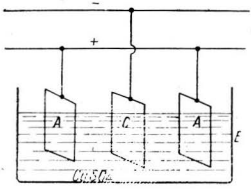


Fig. 6. Coulombmetru de cupru:
A — anozi; *C* — catod; *E* — vas de electroliză.

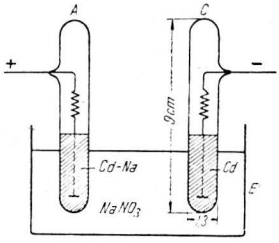


Fig. 7. Coulombmetru de sodiu:
A — tub anodic; *C* — tub catodic; *E* — vas de electroliză.

În timpul electrolizei se pot forma la anod superoxizi (ozon sau acid persulfuric), care ajungînd prin difuziune la catod atacă cuprul, micșorînd astfel rezultatele. În prezența alcoolului însă, acizii peroxidați sînt distruși pe măsură ce se formează. Densitățile de curent cele mai convenabile sînt cuprinse între 0,005 și 0,3 A/cm².

Coulombmetrul de sodiu. Acesta este un aparat deosebit de interesant, care dă rezultate foarte precise; importanța sa crește și prin faptul că el confirmă aplicabilitatea legii lui Faraday în condiții cu totul diferite decît electroliza în soluții apoase.

Aparatul (fig. 7) este format dintr-un vas *E* în care se găsește $NaNO_3$ topit la 340°C. În sarea topită sînt cufundați doi electrozi *A* și *C*, formați din două tuburi de sticlă închise la capete, cu lungimea de 9 cm și diametrul de 1,3 cm. În tubul catodic *C* se găsește cadmiu, iar în tubul anodic *A* se găsește un aliaj de cadmiu și sodiu; legătura cu sursa de curent se face prin două sîrme de platină. Prin trecerea curentului ionii de sodiu de la anod trec prin pereții tubului de sticlă și se depun pe sticla tubului care servește drept catod. Se determină sodiul depus, fie cîntărind catodul și notînd creșterea greutății, fie cîntărind anodul și determinînd scăderea de greutate; rezultate mai sigure se obțin prin cîntărirea anodului, deoarece la catod se pot pierde ioni silicici ai sticlei.

Introducînd în relația (9) greutatea a a sodiului care pleacă de la anod sau se depune pe catod, se obține cantitatea de curent care a traversat electrolizorul. Deși rezultatele obținute cu acest aparat sînt foarte exacte (aproximația este de 0,01%), utilizarea sa în practică este destul de restrînsă din cauza greutăților experimentale.

Coulombmetrul de mercur. Acest aparat poate suporta intensități de curent mult mai mari decît coulombmetrele de argint și cupru și de aceea poate fi întrebuințat și în măsurătorile industriale, unde este cunoscut sub numele de *contor electromecanic* sau *contor Stia*. Celula de electroliză care servește drept coulombmetru (fig. 8) este formată la partea superioară dintr-un vas sferic de sticlă V, care se continuă la partea inferioară cu un alt vas cilindric B, terminat cu un tub subțire de sticlă G, calibrat și gradat. În șanțul circular format prin îmbinarea celor două vase se găsește un strat de mercur A, care joacă rol de anod; catodul C este o placă mică de iridiu așezată în centrul vasului B. Ca electrolit se întrebuințează o soluție concentrată de KJ și HgJ_2 care umple celula.

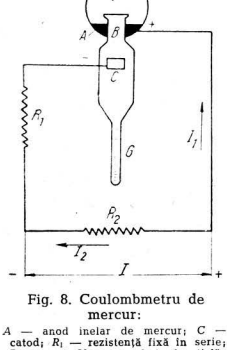


Fig. 8. Coulombmetru de mercur:
A — anod inelar de mercur; C — catod; R_1 — rezistență fixă în serie; R_2 — șunt; V — vas sferic de sticlă; B — vas cilindric; G — tub de colectare a mercurului.

O parte din curentul de măsurat trece prin șuntul R_2, iar cealaltă parte merge la celula de electroliză, trecînd și prin rezistența R_1. Mercurul eliberat prin electroliză la catod nu aderă la placa de iridiu și cade în tubul calibrat G, unde poate fi măsurat.

Curentul I, care trebuie determinat, este deci împărțit în două ramuri: o parte din el I_1 traversează celula de electroliză, cealaltă parte I_2 trece numai prin șuntul R_2.

Conform legii lui Kirchhoff se obține

$$I_1 (R+R_1) - I_2 R_2 = 0, \qquad (11)$$

în care R este rezistența celulei de electroliză. Din această relație rezultă

$$I_2 = I_1 \frac{R+R_1}{R_2}. \qquad (12)$$

însă $I = I_1 + I_2$; înlocuind pe I_2 cu valoarea de mai sus, se obține

$$I = I_1 \frac{R+R_1+R_2}{R_2}, \qquad (13)$$

relație care poate da valoarea curentului total care a traversat coulombmetrul într-un timp t. Raportul rezistențelor $\frac{R+R_1+R_2}{R_2}$ este o valoare

cunoscută și formează constanta aparatului. Valoarea necunoscută I_1 se determină înlocuind în relația (10) pe a cu greutatea mercurului colectat în tubul gradat și pe m cu echivalentul-gram al mercurului. După terminarea operației se răstoarnă aparatul și mercurul revine în șanțul vasului V; astfel aparatul este readus la starea inițială și poate fi utilizat la o nouă determinare. Aproximația determinărilor este de 1%.

Coulombmetre cu gaz. Cel mai întrebuințat aparat este *coulombmetrul cu gaz exploziv*, bazat pe electroliza apei care este făcută conducătoare cu o bază sau un acid; după cantitatea gazelor (H_2 și O_2) degajate care se captează într-un tub comun se poate determina cantitatea de curent care a traversat aparatul. Unul din cele mai simple tipuri este reprezentat în fig. 9. Aparatul este format dintr-un vas cilindric închis ermetic cu un dop de cauciuc cu trei orificii; prin două orificii pătrund legăturile la electrozii de nichel A și C, iar prin al treilea trece un tub de sticlă T, care conduce gazele la un eudiometru. Ca electrolit se folosește o soluție 15% de NaOH pur, deoarece soluțiile alcaline nu dau reacții secundare.

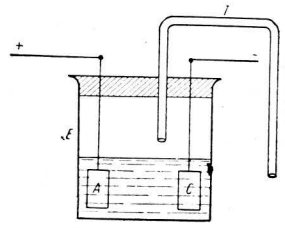


Fig. 9. Coulombmetru cu gaz:
E — vas de electroliză; A — anod; C — catod; T — tub pentru evacuarea gazelor.

Eudiometrul este format dintr-un tub gradat, închis la partea superioară, plin cu apă pînă la diviziunea zero și cufundat într-un vas cu apă.

Se știe că teoretic 96 500 C degajă 1 g H_2 la catod și 8 g O_2 la anod, deci în total:

$$1 \text{ g } H_2 + 8 \text{ g } O_2 = \frac{22,4}{2} 1 \text{ } H_2 + \frac{22,4}{4} 1 \text{ } O_2 = 16,8 \text{ l} = 16\,800 \text{ ml}$$

gaz la 0°C și presiunea de 760 mm col. Hg.

În aceste condiții 1 ml de gaz exploziv corespunde la 5,740 C. Pentru determinările experimentale volumul V de gaz obținut se reduce la temperatura de 0°C și presiunea de 760 mm col. Hg, cu ajutorul relației:

$$V_0 = V \frac{p - p'}{760\,(1 + t/273)}, \qquad (14)$$

în care V_0 este volumul amestecului de gaze la 0°C: p — presiunea barometrică, în mm col. Hg; p' — presiunea vaporilor de apă, în mm col. Hg, la temperatura t; t — temperatura de lucru.

Coulombmetre de titrare. Acestea sînt aparate foarte precise pentru determinarea cantităților mici de curent, la care, în general, coulombmetrele gravimetrice dau erori prea mari.

Coulombmetrul lui Kistiakowski, unul din cele mai precise coulombmetre de titrare, este format dintr-un tub de sticlă cu lungimea de circa 30 cm și diametrul 2 cm; tubul este închis la partea inferioară cu un robinet. Anodul *A* (fig. 10) este format dintr-un fir de argint pur, închis într-un tub de sticlă, care pătrunde pînă la partea inferioară a tubului.

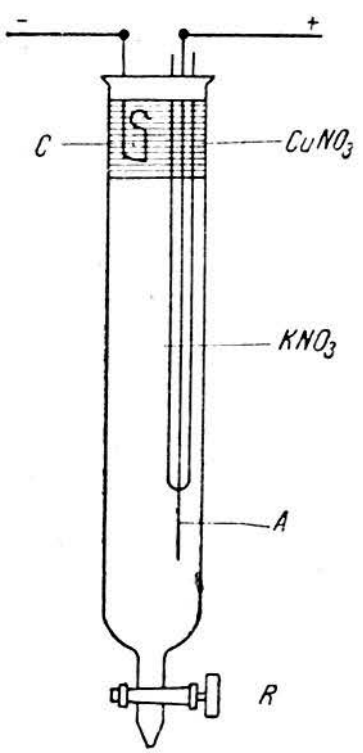


Fig. 10. Coulombmetrul lui Kistiakovski:
A — anod; *C* — catod; *R* — robinet pentru evacuarea soluției.

Electrolitul este format dintr-o soluție de azotat de potasiu care ocupă 4/5 din volumul tubului; deasupra se introduce catodul *C*, format dintr-o placă de platină, cufundat într-o soluție de azotat de cupru 70%.

La trecerea curentului prin aparat, anodul se dizolvă și argintul trece în soluție; la sfîrșitul determinării, după întreruperea curentului, soluția se scoate prin robinetul inferior *R*. Argintul dizolvat în soluție, proporțional cu cantitatea de electricitate care a străbătut coulombmetrul, este determinat prin titrare. Valoarea *a* a argintului dizolvat, introdusă în relația (9), dă cantitatea *q* de electricitate utilizată.

Coulombmetrul de iod. Aparatul este format dintr-un tub în formă de *U*, în care se găsește ca electrolit o soluție de iodură de potasiu; în fiecare braț al tubului este cufundat un electrod de platin-iridiu. Prin trecerea curentului la anod se descarcă iod, care apoi este dozat prin titrare; cu ajutorul relației (9) se determină cantitatea de curent *q*.

Randamentul proceselor electrolitice. Dacă un proces de electroliză are loc în condiții teoretice ideale, fără intervenția reacțiilor secundare, atunci rezultatul real al operației se confundă cu rezultatul teoretic, exprimat prin legea lui Faraday. În cele mai multe cazuri însă, din cauza a nenumărați factori auxiliari, ca reacții secundare, pierderi mecanice, pierderi prin scurtcircuite sau rezistențe, rezultatul real al electrolizei este, în general, mai mic decît rezultatul teoretic.

Pentru a caracteriza fracțiunea utilă consumată efectiv în procesul principal de electroliză s-a introdus noțiunea de randament al procesului electrochimic, care se poate exprima fie ca *randament de curent* fie ca *randament de energie.*

1. *Randament de curent.* Randamentul de curent η_c poate fi definit fie în funcție de cantitatea de curent consumată, fie în funcție de cantitatea de produs obținută.

În primul caz, randamentul de curent reprezintă *raportul între cantitatea de curent teoretic necesară (conform legii lui Faraday) și canti-*

tatea de curent practic utilizată pentru obținerea aceleiași cantități de substanță, adică

$$\eta_c = \frac{q_t}{q_p}, \tag{15}$$

în care q_t este cantitatea teoretică de curent și q_p cantitatea practic utilizată.

În al doilea caz, randamentul de curent reprezintă *raportul între cantitatea de produs obținută experimental G_e și cantitatea teoretică G_t obținută teoretic după legea lui Faraday, pentru aceeași cantitate de curent,* adică

$$\eta_c = \frac{G_e}{G_t}. \tag{16}$$

Exemplu. Să se determine randamentul de curent la electroliza unei soluții de sulfat de zinc, cunoscînd că la catod se depun 9 g zinc pentru 10 Ah.
Aplicînd relația (15) se obține: $q_p = 10$ Ah, iar q_t calculat cu legea lui Faraday este 7,4 Ah, deci $\eta_c = \frac{7,4}{10} = 0,74$ sau 74%. Aplicînd relația (16), se obține $G_e = 9$ g; G_t calculat cu legea lui Faraday este 12,1 g; deci $\eta_c = \frac{9}{12,1} = 0,74$ sau 74%.

2. *Randament de energie.* Fiecare proces electrochimic cere o tensiune minimă caracteristică fenomenului, numită tensiune de descompunere (v. cap. XII). Energia electrică teoretică necesară unui proces de electroliză va fi egală cu produsul dintre tensiunea teoretică E_t și cantitatea de curent necesară teoretic conform legii lui Faraday.

În practică, în foarte multe cazuri tensiunea de electroliză este mai mare decît tensiunea teoretică, datorită în special căderilor de tensiune produse de rezistența electrolitului, a electrozilor sau a circuitului. În aceest caz, energia electrică consumată va fi egală cu produsul dintre tensiunea E_p observată la bornele celulei de electroliză și cantitatea de curent practic folosită, adică randamentul de energie va fi:

$$\eta_e = \frac{W_t}{W_p} = \frac{E_t \cdot q_t}{E_p \cdot q_p}, \tag{17}$$

în care W_t este energia teoretică și W_p — energia practic utilizată.

Economia unui proces electrochimic industrial este determinată de randamentul de energie mai mult decît de randamentul de curent; de multe ori randamentul de energie este inferior randamentului de curent, datorită unei tensiuni de electroliză prea ridicate.

CAPITOLUL II

DISOCIAȚIA ELECTROLITICĂ

A. TEORIA CLASICĂ A DISOCIAȚIEI

Presiunea osmotică a soluțiilor diluate. În anul 1885 van't Hoff stabilește teoretic și experimental că legile gazelor sînt aproximativ aplicabile și soluțiilor diluate, adică:

1) presiunea osmotică a unei soluții diluate crește proporțional cu concentrația; concentrațiile moleculare identice produc presiuni osmotice egale, indiferent de natura substanțelor dizolvate;

2) presiunea osmotică a unei soluții diluate este egală numeric cu presiunea pe care ar exercita-o moleculele substanței dizolvate dacă ar fi în stare gazoasă și ar ocupa volumul total al soluției.

Se poate aplica, deci, soluțiilor diluate legea gazelor perfecte $PV = RT$; pentru o concentrație c a substanței dizolvate, presiunea osmotică p a soluției la temperatura absolută T, într-un volum V de solvent, va fi

$$p = RTc, \tag{1}$$

în care R este constanta gazelor, iar $c = \frac{n}{V}$ reprezintă concentrația (molaritatea) substanței dizolvate în 1 cm^3 soluție, n fiind numărul de moli al substanței dizolvate în volumul V.

Această generalizare se aplică perfect la numeroase soluții și, în special, la compușii organici; nu se aplică însă soluțiilor de electroliți, care prezintă o presiune osmotică mult mai mare decît cea calculată cu relația (1). Anomalii asemănătoare se observă la electroliți și la coborîrea punctului de solidificare (înghețare) sau la ridicarea punctului de fierbere, care sînt proporționale cu presiunea osmotică a soluției.

Pentru corectarea acestei anomalii, van't Hoff propune introducerea unui coeficient empiric i pentru soluțiile anormale, astfel încît relația (1) devine

$$p = iRTc. \tag{2}$$

Coeficientul i reprezintă raportul dintre efectul osmotic observat și cel teoretic; el poate fi calculat și din raportul dintre punctul de fierbere observat și punctul de fierbere teoretic sau, prin metoda crioscopică, din raportul dintre punctul de înghețare observat și cel teoretic.

Coeficientul i, care la început a fost presupus constant pentru o anumită substanță, variază de fapt și cu concentrația substanței dizolvate.

Teoria lui Arrhenius[1]). Pentru a explica abaterile electroliților de la legile lui v a n't H o f f și R a o u l t, și în același timp și mecanismul fenomenelor de electroliză, Arrhenius a propus ipoteza după care ionii lui Faraday s-ar găsi în soluție ca *atare*, chiar înainte de trecerea curentului. Ipoteza aceasta, cunoscută sub numele de *teoria disociației electrolitice* sau *teoria ionizării*, a fost formulată astfel: *Un electrolit conține două specii de molecule dizolvate, unele numite „molecule active" conducînd curentul și altele numite „molecule inactive" care prin diluarea soluției se transformă în molecule active. Cînd se dizolvă în apă un electrolit (acid, bază sau sare), o parte importantă din moleculele lui, și anume moleculele active, se disociază spontan în ioni încărcați pozitiv și în ioni încărcați negativ, în timp ce moleculele inactive rămîn nedisociate în soluție.*

Prin urmare, disociația electrolitică este *anterioară oricărei acțiuni a curentului* și este o consecință chiar a dizolvării electrolitului. Ionii din soluție se pot mișca liber, iar sub acțiunea unui curent electric se îndreaptă spre cei doi electrozi de polaritate contrară; ionii pozitivi (cationii) se îndreaptă spre polul negativ (catod), iar ionii negativi (anionii) — spre polul pozitiv (anod).

În teoria clasică disociația electrolitică este considerată funcție de concentrație, în sensul că ea crește cu diluarea soluției, devenind practic totală la diluție infinită, cînd toate moleculele sînt disociate în ioni; această parte a teoriei lui Arrhenius a fost mai tîrziu contestată și modificată, deoarece nu se verifica la o categorie mare de electroliți și, în special, la electroliții tari.

De asemenea, ca urmare a cercetărilor ulterioare, denumirea de „molecule active" din enunțul original a rămas fără sens și a fost abandonată.

Arrhenius mai presupune că disocierea și conductibilitatea electrică a solventului sînt nule sau neglijabile, astfel încît curentul este condus prin soluție exclusiv de ionii substanței dizolvate; experiența a confirmat aceste presupuneri.

Disociația electrolitică este, din toate punctele de vedere, comparabilă cu disociația chimică limitată; deoarece soluția este aparent neutră din punct de vedere electric, rezultă că în soluție numărul sarcinilor pozitive este egal cu al celor negative; de exemplu

$$KCl \rightleftarrows K^+ + Cl^-$$

$$NaNO_3 \rightleftarrows NO_3^- + Na^+$$

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-} + 4\,K^+$$

$$BaCl_2 \rightleftarrows Ba^{2+} + 2\,Cl^- \qquad \text{etc.}$$

[1]) Teoria lui Arrhenius trebuie considerată ca o continuare a teoriilor lui Grothus, Faraday și Clausius, deși acești autori nu s-au ocupat nici de originea, nici de natura și numărul ionilor; propunînd ipoteza disociației spontane și a apariției ionilor chiar în timpul dizolvării electrolitului, fenomen pe care predecesorii săi nu l-au imaginat, Arrhenius deschide o eră nouă în studiul electroliților și în electrochimie.

Numărul de sarcini electrice ale ionului este egal cu valența elementului sau radicalului care formează ionul; în acest mod, noțiunea de valență capătă în electrochimie o semnificație precisă. Dacă se ia ca unitate de sarcină cantitatea de electricitate purtată de un ion monovalent, ionii avînd valența n vor avea o sarcină electrică de n ori mai mare.

Ionii prezenți în soluție pot fi ioni simpli sau complecși. Ionii simpli provin din disocierea unei sări simple ca, de exemplu, NaCl, $BaCl_2$ $NaNO_3$ etc. Ionii complecși rezultă, în general, prin dizolvarea și disocierea electrolitică a sărurilor complexe, care se desfac, ca regulă generală, într-un ion complex și unul sau mai mulți ioni simpli:

$$H_2[PtCl_6] \rightleftarrows PtCl_6^{2-} + 2H^+$$

$$KCN \rightleftarrows CN^- + K^+$$

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-} + 4K^+$$

Sărurile simple, care dau prin disociere mai mult de doi ioni, pot suferi adeseori o disociere parțială, așa cum se arată mai departe, sau ionii rezultați prin disociere pot forma ioni complecși cu moleculele nedisociate; în ambele cazuri apar ioni complecși:

$$BaCl_2 \rightleftarrows BaCl^+ + Cl^-$$

$$H_2SO_4 \rightleftarrows SO_4H^- + H^+$$

sau

$$CdJ_2 \rightleftarrows Cd^{2+} + 2J^- \text{ și } CdJ_2 + 2J^- \rightleftarrows CdJ_4^{2-}$$

Se poate admite că în soluție se formează moleculele duble Cd_2J_4, care prin ionizare se descompun:

$$Cd_2J_4 \rightleftarrows Cd^{2+} + CdJ_4^{2-}.$$

Sarcina electrică a unui ion complex este egală cu suma algebrică a sarcinilor ionilor componenți; în cazul complecșilor formați prin acțiuni electrostatice între un cation și molecule polare, sarcina electrică este egală cu a cationului central ca, de exemplu, la $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $Ag(NH_3)^+$, $[CO(NH_3)_6]^{2+}$ etc.

Calculul coeficientului *i*. Arrhenius explică anomaliile observate la presiunea osmotică în cazul electroliților, admițînd că fiecare fel de ioni din soluție exercită o presiune osmotică egală cu a moleculei nedisociate; în acest caz, coeficientul i ar reprezenta raportul dintre numărul total de particule prezente efectiv în soluție și numărul de particule prezente cînd nu ar exista disociație. Notînd cu m numărul moleculelor nedisociate, cu n numărul moleculelor disociate și cu ν *coeficientul de ionizare* (numărul de ioni ai unei molecule), rezultă

$$i = \frac{m + n\nu}{m + n}. \qquad (3)$$

$m + n\nu$ reprezintă numărul total de particule din soluție (ioni și molecule nedisociate), iar $m + n$ numărul particulelor dacă în soluție substanța nu ar fi disociată; pentru NaCl, de exemplu, $\nu = 2$; pentru

$BaCl_2$, $\nu = 3$; pentru $AlCl_3$, $\nu = 4$ etc. Arrhenius a determinat pe *i* prin măsurători de conductibilitate (v. cap. VI, B); valorile găsite pentru *i* pe această cale sînt identice cu cele găsite de van't Hoff prin măsurători crioscopice. Deși exactitatea metodei este astăzi pusă la îndoială, iar rezultatele și concordanța lor sînt considerate ca întîmplătoare, totuși această verificare a teoriei disociației electrolitice a contribuit într-o mare măsură la recunoașterea ipotezei disociației spontane, care la început a fost puternic contestată.

Numeroase alte cercetări experimentale și aplicații în rezolvarea proceselor chimice ca, de exemplu, căldura de neutralizare a acizilor și a bazelor, explicarea reacțiilor analitice, a activității optice la substanțele organice, acțiunea catalitică a unor acizi și baze, iar mai recent dovada că unitatea structurală a sărurilor solide nu este molecula, ci ionul, cum s-a putut dovedi în ultimul timp prin studiul difracției razelor X, au stabilit definitiv justețea teoriei disociației electrolitice.

Clasificarea electroliților. Practic se folosesc două criterii de clasificare: după gradul de disociere și după numărul și valența ionilor din moleculă.

1. După gradul de disociere, electroliții se împart în:

Electroliți slabi, din care fac parte acizii și bazele minerale slabe (H_2S, H_2CO_3, NH_4OH etc.), majoritatea acizilor și a compușilor organici disociați și unele săruri anorganice, ca HgI_2 Cl_2, $HgCN$ etc.; electroliții din această grupă sînt disociați sub 1% în soluții normale.

Electroliți tari, din care fac parte acizii minerali tari, hidroxizii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase și majoritatea sărurilor minerale. Aceștia sînt disociați peste 50% în soluții normale[1]).

Trebuie să se observe că sărurile acizilor slabi și ale bazelor slabe (de exemplu Na_2S, NH_4Cl etc.) sînt disociate destul de puternic și se comportă ca electroliți tari, ceea ce este în deplin acord cu concepția modernă a teoriei ionice.

Electroliți intermediari. Clasificarea în două grupe nu este netă, nici suficientă; sînt unii electroliți ca, de exemplu, acidul clor-acetic, care nu pot fi numiți nici tari, nici slabi; s-a admis în consecință o grupă intermediară care cuprinde electroliții disociați între 1 și 50% în soluții normale; numărul acestora nu este prea mare.

2. După numărul și valența ionilor cuprinși în moleculă, electroliții se clasifică astfel:

Electroliți binari, care dau prin disociere doi ioni:

$$KCl \rightleftarrows K^+ + Cl^- \; ; \; CuSO_4 \rightleftarrows Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

Primul este un electrolit binar *uni-univalent,* iar al doilea, un electrolit binar *bi-bivalent;* valențele ionilor se iau întotdeauna în ordinea pozitiv-negativ.

[1]) În concepțiile actuale, după cum se arată mai departe, electroliții tari sînt considerați disociați complet la toate concentrațiile; disocierea parțială este numai aparentă.

Electroliți ternari, care dau prin disociere trei ioni, de exemplu:

$$BaCl_2 \rightleftarrows Ba^{2+} + 2\,Cl^- ; \quad Na_2SO_4 \rightleftarrows 2\,Na^+ + SO_4^{2-}$$

Primul este un electrolit ternar *bi-univalent,* iar al doilea *uni-bivalent.*

Electroliți cuaternari, care dau prin disociere patru ioni ca, de exemplu, $AlCl_3$, H_3PO_4 etc.

Numai electroliții binari suferă disociația simplă $AC \rightleftarrows A^- + C^+$; orice electrolit care are un coeficient de ionizare $\nu > 2$ (electroliți ternari, cuaternari etc.), suferă o disociație în trepte, căreia îi corespund mai multe echilibre de ionizare; de exemplu, pentru electrolitul cuaternar MA_3 rezultă

$$MA_3 \rightleftarrows MA_2^+ + A^-$$
$$MA_2^+ \rightleftarrows MA^{2+} + A^-$$
$$MA^{2+} \rightleftarrows M^{3+} + A^-$$

Procentul de electrolit prezent sub formă de ioni intermediari descrește cu diluția, și în soluții diluate electrolitul tinde spre disociația completă în ioni simpli.

Gradul de disociere. Gradul de disociere α exprimă în teoria clasică a ionizării raportul dintre numărul de molecule disociate n' și numărul de molecule dizolvate n, adică

$$\alpha = \frac{n'}{n} \cdot \tag{4}$$

Evident că $\alpha \leq 1$; cînd $\alpha = 1$ soluția este complet disociată. Gradul de disociere raportat la 100 se numește *procent de disociere* P_{dis}, adică $P_{dis} = 100\ \alpha$. Din relația (4) rezultă că numărul moleculelor nedisociate în soluție este

$$n - n' = n\ (1 - \alpha). \tag{5}$$

Dacă în relația (3) se înlocuiește m cu $n\ (1 - \alpha)$, și n cu n' respectiv αn, se obține

$$i = 1 - \alpha + \nu\alpha = 1 + \alpha\ (\nu - 1)\,. \tag{6}$$

Electroliții binari au un singur grad de disociere; electroliții ternari au două grade de disociere (primar și secundar), electroliții cuaternari, trei grade de disociere (primar, secundar și terțiar) etc. Ionizarea primară are o valoare mult mai mare decît cea secundară, iar cea terțiară, cînd are loc, este în general foarte slabă. De exemplu, o soluție 0,1 m de H_3PO_4 are un procent de disociere primară de 27%, un procent de disociere secundară de $2 \cdot 10^{-7}$ % și un procent de disociere terțiară de $4 \cdot 10^{-13}$ %. La acidul sulfuric 0,1 m disociația primară este de 41%, iar cea secundară de 27%. Procentele de disociere secundară și terțiară se referă la concentrația inițială[1]).

[1]) Disociația intermediară este funcție de natura electrolitului și de diluție; astfel, procentul de disociere secundară al K_2SO_4 este de 59,8% în soluție 0,1n și de 81% în soluție 0,01n.

Gradul de disociere crește cu diluția; în adevăr, prin diluarea soluției presiunea osmotică scade. Conform legii deplasării echilibrului (Le Châtelier) α crește, pentru că această creștere tinde să se opună scăderii presiunii osmotice. Diluarea soluției unui electrolit este însoțită de o variație de temperatură; legea conservării echilibrului permite să se prevadă sensul variației lui α sub acțiunea temperaturii; dacă disociația este exotermă, orice ridicare de temperatură determină o scădere a lui α. Dacă disociația este endotermă, orice ridicare de temperatură provoacă o creștere a lui α. Tabela 3 cuprinde procentul de disociere al cîtorva electroliți, în funcție de concentrație, la 18°C.

Tabela 3

Variația procentului de disociere cu concentrația

Electrolitul	Concentrația în echivalenți-gram la litru, la 18° C						
	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001
HCl	92,0	94,4	95,7	97,2	98,1	98,6	99,0
HNO_3	92,0	93,8	—	96,9	—	98,6	99,0
CH_3COOH	1,34	1,8	3,0	4,17	5,7	8,6	11,7
NaOH	90,5	—	—	93,3	94,8	95,5	97,1
NH_4OH	1,31	1,9	3,0	4,07	5,5	8,6	11,7

Trebuie să se observe că în concepția modernă a disociației, valorile lui α nu sînt considerate ca reale decît pentru electroliții slabi și unii electroliți intermediari; pentru electroliții tari aceste valori trebuie considerate ca *aparente*, deoarece ei sînt considerați ca disociați complet la orice concentrație (v. mai departe electroliții tari).

B. PROCESUL DISOCIAȚIEI ELECTROLITICE

Teoria electrochimică a valenței, bazată pe noțiunile moderne asupra structurii materiei, poate da o explicație completă și rațională asupra mecanismului disociației electrolitice.

Energia de disociere și de rețea. Legătura ionilor în cristalele substanțelor pure depinde de forțele de atracție și de respingere între ionii care formează molecula; energia de atracție U_a între doi ioni cu sarcini contrare va fi, conform legii lui Coulomb,

$$U_a = \int_{\infty}^{r} f\,dr = \int_{\infty}^{r} \frac{z_1 z_2\,\varepsilon^2}{r^2}\,dr = \frac{z_1 z_2\,\varepsilon^2}{r} \qquad (7)$$

în care z este valența; ε — sarcina elementară de electricitate; f — forța de atracție și r — distanța. Pentru distanțele r mici trebuie luate

în considerare și forțele de respingere între ioni; energia de respingere U_r pozitivă va fi

$$U_r = \frac{b_{1\cdot 2}\,\varepsilon^2}{r^n}, \tag{8}$$

în care $b_{1\cdot 2}$ este o constantă specifică substanței și n ia valori cuprinse între 8 și 12.

Energia potențială U a ambilor ioni în funcție de distanța r va fi deci

$$U = \frac{z_1 z_2\,\varepsilon^2}{r} + \frac{b_{1\cdot 2}\,\varepsilon^2}{r^n}. \tag{9}$$

Potențialul minim rezultat corespunde la

$$\frac{dU}{dr} = f = \frac{z_1 z_2\,\varepsilon^2}{r^2} - \frac{n b_{1\cdot 2}\,\varepsilon^2}{r^{n+1}} = 0. \tag{10}$$

Poziția de echilibru calculată din această relație

$$r_0 = \sqrt[n-1]{\frac{n b_{1\cdot 2}}{z_1 z_2}} \tag{11}$$

reprezintă distanța ionilor moleculelor stabile.

Diferența energiei potențiale pentru distanțele r_0 și r reprezintă lucrul efectuat de sistem cînd ionii se reunesc de la distanța infinită spre a forma molecule sau, invers, energia necesară *ca ionii să se depărteze complet*, de unde și numele de *energie de disociere* U_d a moleculei; din relațiile (9) și (11) rezultă

$$U_d = \frac{z_1 z_2\,\varepsilon^2}{r_0}\left[1 - \frac{1}{n}\right]. \tag{12}$$

Din relația (12) se vede că valoarea absolută a energiei de disociere este cu atît mai mare și potențialul minim cu atît mai coborît, cu cît distanța și raza celor doi ioni sînt mai mici și cu cît sarcina și puterea de polarizare sînt mai mari. U_d are semnul negativ, deoarece este definită ca inversul lucrului de formare al moleculei din ioni liberi.

Relația de mai sus se referă la o singură pereche de ioni; dacă se raportează cele stabilite la toți ionii cristalului, atunci trebuie să se însumeze toate perechile de ioni pentru a avea energia totală adică *energia de rețea* U_0 cedată cînd ionii liberi formează rețeaua. Deoarece și aici intervin forțele coulombiene se pornește de la aceeași lege ca în cazul simplu al moleculei izolate. Asupra fiecărui ion acționează un mare număr de ioni vecini cu sarcini de același semn sau de semn contrar; distanțele de echilibru sînt însă legate între ele — ca urmare a structurii regulate în rețea, cu distanța cea mai mică r_0 — prin rapoarte pur geometrice, astfel că în expresia energiei po-

tențiale [analogă cu relația (9)] apar factori suplimentari care depind de tipul rețelei. Astfel, pentru sărurile binare, avem

$$U = \frac{Az^2\varepsilon^2}{r} + \frac{B\varepsilon^2}{r^n}. \tag{13}$$

Constanta A (constanta lui Madelung) este funcție de rețeaua ionică și de numărul de coordinație. Distanțele minime de echilibru se obțin din $dU/dr = 0$:

$$r_0 = \sqrt[n-1]{\frac{nB}{Az^2}}, \tag{14}$$

din care se poate calcula coeficientul de respingere B:

$$B = \frac{r_0^{n-1} Az^2}{n}. \tag{15}$$

Introducînd această valoare în relația (13) se obține energia molară de rețea:

$$U_0 = N\frac{Az^2\varepsilon^2}{r_0}\left[1 - \frac{1}{n}\right] \tag{16}$$

în care N este numărul lui Avogadro și n — coeficientul din ecuația (8). Energia de rețea este mai mică decît potențialul de atracție al ionilor. În rețea influența capacității de polarizare a ionilor este mult mai mică decît la moleculele izolate, deoarece ionii, fiind atrași în diferite direcții în spațiu, forțele de inducție se compensează în adîncime. Pentru un calcul precis, ținînd seamă de forțele interionice, se obține

$$U_r = Ce^{-r/\rho}, \tag{17}$$

funcție exponențială în care C reprezintă o constantă specifică a substanței, iar ρ o constantă generală.

În tabela 4 se dau energiile de disociere și de rețea ale clorurilor alcaline, în kcal/mol.

Tabela 4

Energiile de disociere și de rețea ale clorurilor alcaline

Sarea	r_0 în rețea Å, $T = 300°$	r_0 în moleculă Å, $T = 0°$	U_d kcal/mol	U_0 kcal/mol	Căldura de sublimare L_0 kcal/mol	$U_0 + L_0$ kcal/mol
LiCl	2,57	—	—	— 201,8	46,7	— 155,1
NaCl	2,81	2,47	— 132	— 185,0	54	— 131
KCl	3,14	2,74	— 118	— 169,2	51,6	— 117,6
RbCl	3,28	2,83	— 115	— 163,3	53	— 110,3

Distanța ionilor în moleculă este mai mică decît în cristal deoarece U_a, nu însă și U_r, între un ion și cei șase ioni înconjurători cu sarcini contrare, este influențat de ionii încărcați cu aceeași sarcină, situați în afară. Cu toată distanța mare în cristal, potențialul minim este mai coborît decît în moleculă, datorită interacțiunii celor șase ioni vecini cu sarcini contrare.

Suma algebrică a energiei de rețea și a căldurii de sublimare L_0 calculată la $T = 0$ trebuie să dea, conform legii conservării energiei, energia de disociere a moleculei; după cum se vede din tabela 4, concordanța dintre U_d și $U_0 + L_0$ este foarte bună.

Puterea de disociere a solventului. Cînd se dizolvă un electrolit într-un solvent convenabil ales, forțele de atracție care țin legați constituienții cu sarcini contrare (ionii) ai moleculei slăbesc, lăsîndu-i să se miște liberi; astfel, molecula simplă se desface în ioni cu sarcini contrare, adică electrolitul se disociază.

După cum se vede din tabela 4, energiile de rețea au valori apreciabile chiar la ionii monovalenți, deci, invers, este nevoie de o energie foarte mare pentru a elibera ionii de legătura rețelei și a-i readuce din nou la ioni liberi; acest fapt reiese clar și din presiunea deosebit de mică a vaporilor sărurilor solide.

Pentru a produce o energie de mărimea energiei de rețea sînt neapărat necesari și alți factori, deoarece mișcarea cinetică datorită agitației termice a moleculelor solventului nu este suficientă pentru a produce disociația, scoțînd astfel în evidență legătura electrovalentă a electrolitului.

Factorii care intervin sînt funcție absolută de natura solventului, și anume: constanta dielectrică, gradul de agregare, polaritatea moleculelor și constituția chimică a moleculelor solventului.

Constanta dielectrică și puterea de disociere. Să considerăm molecula unui electrolit, dizolvată și disociată într-un solvent potrivit: $AC \rightleftarrows A^- + C^+$.

În rețeaua cristalină, după cum s-a arătat, puterea de atracție între ionii de sarcini contrare ascultă de legea lui Coulomb, a cărei formă generală este

$$f = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 e_2}{r^2},$$

în care D este constanta dielectrică, e_1 și e_2 — sarcinile ionilor, f — forța de atracție și r — distanța dintre ioni; deoarece în rețeaua cristalină $D = 1$, puterea inductoare a mediului nu influențează forța de atracție f. În soluție cei doi ioni ai moleculei formează împreună cu solventul un condensator de forma

$$A^- [\text{solvent}] C^+$$

Este evident că în acest caz atracțiile electrostatice între A^- și C^+ vor fi cu atît mai slabe, cu cît lichidul înconjurător are o putere inductoare mai mare, deci o constantă dielectrică mai ridicată.

Cu cît D și r vor avea valori mai mari, cu atît ionii se vor comporta în soluție mai bine ca particule independente și tendința ca o electrovalență să se schimbe într-o covalență va fi mai mică; astfel, clorura de beriliu, deși un slab conductor în stare topită, conduce bine electricitatea cînd se dizolvă într-un solvent cu constantă dielectrică mare, de exemplu apa.

Disociația electrolitică este funcție și de concentrație; în soluțiile prea concentrate distanța r dintre ioni fiind foarte mică, acțiunile interionice de recombinare au loc într-o măsură mult mai mare.

Puterea disociantă a solventului variază și cu temperatura, deoarece constanta dielectrică descrește, în general, cu temperatura, conform relației lui Debye:

$$\frac{(D-1)}{(D+2)} \cdot \frac{1}{Td} = a + bT, \qquad (18)$$

în care d este densitatea, T — temperatura absolută, iar a și b — constante.

Legătura între puterea de ionizare a solventului și constanta dielectrică a acestuia a fost pusă în evidență prin numeroase încercări experimentale; astfel, în tabela 5 se arată, după experiențele lui Walden, influența constantei dielectrice și a concentrației, folosind ca electrolit comun pentru toți solvenții iodura de tetraetil-amoniu. În tabelă c reprezintă concentrația electrolitului în solventul respectiv, în moli/litru.

O altă serie de încercări a fost făcută de Fuoss și Kraus, folosind ca electrolit azotat de tetraizoamil-amoniu dizolvat în amestecuri diferite de apă-dioxan. Dacă solventul conține un procent însemnat de apă (constanta dielectrică 81,7), sistemul este puternic ionizat și soluția se comportă ca un electrolit tare; dacă în solvent există un procent mai mare de dioxan (constanta dielectrică 2,2), soluția capătă proprietățile caracteristice ale unui electrolit slab.

Tabela 5

Disociația aparentă în solvenți cu constante dielectrice diferite
(Electrolitul — iodură de tetraetil-amoniu)

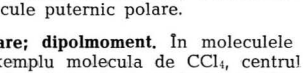
Solventul	Constanta dielectrică D	Disociație aparentă, %		
		$c = 0{,}01$	$c = 0{,}001$	$c = 0{,}0005$
Apă	81,7	91	98	99
Formamidă	84	93	98	98
Nitro-metan	38,2 — 40,4	78	92	93
Acetonitril	35,8 — 36,4	74	90	92
Nitro-benzen	33,4 — 37,4	71	88	90
Alcool metilic	32,5 — 37,4	73	88	90
Benzonitril	26	61	80	84
Acetil-acetonă	25,1 — 26	—	83	87
Alcool etilic	21,7 — 27,4	54	78	82
Acetonă	20,7 — 21,9	50	74	80
Anhidridă acetică	17,9	58	79	84
Aldehidă benzoică	14,5 — 16,9	51	73	78

Toate încercările experimentale scot, deci, în evidență influența constantei dielectrice a solventului asupra gradului de ionizare și arată tendința solventului de a păstra o electrovalență sau ca aceasta să nu treacă în soluție spre o covalență.

Puterea de asociere a moleculelor solventului. Numeroase determinări experimentale au scos în evidență că dizolvanții cu puterea ionizantă cea mai mare sînt acei ale căror molecule se pot asocia în complecși; astfel apa, compușii alifatici hidroxilici, nitrilii etc., care sînt buni disocianți, pot fi considerați că prezintă în stare lichidă o asociere pronunțată; în același timp se observă că, cu cît gradul de asociere al moleculelor solventului este mai mare, cu atît constanta dielectrică este mai mare.

Importanța asociației moleculare mari a solventului în procesul disociației a fost lămurită o dată cu dezvoltarea teoriei structurii polare a moleculelor; de obicei, o constantă dielectrică mare este proprie lichidelor cu molecule puternic polare.

Molecule polare; dipolmoment. În moleculele cu constituția simetrică, ca de exemplu molecula de CCl_4, centrul electric principal (analog centrului de greutate) al nucleelor pozitive corespunde centrului respectiv al electronilor, și deci moleculele nu au un moment electrostatic. În moleculele asimetrice ca, de exemplu,



centrele sarcinilor opuse nu coincid și fiecare moleculă poate fi privită ca un *dipol permanent*, al cărui moment electric, numit *dipolmoment* (simbol μ), este egal cu produsul distanței dintre cele două centre și sarcina electrică (pozitivă sau negativă) totală. Moleculele de acest tip au fost numite *molecule polare* sau *dipoli*, iar cele simetrice — *molecule nepolare*. Moleculele polare au: apa, amoniacul, acidul cianhidric, alcoolul etilic și metilic, acidul clorhidric, formamida etc. Moleculele nepolare au: sulfura de carbon, tetraclorura de carbon, hexanul, oxigenul, protoxidul de azot etc.

Un cîmp electric acționînd asupra unui lichid cu molecule polare tinde să orienteze dubleții electrici, astfel încît să reducă la minim energia lor potențială.

Polaritatea moleculară, exprimată prin momentul electric (dipolmoment), variază considerabil de la caz la caz; deoarece dimensiunile moleculare sînt de ordinul 10^{-8} cm, iar unitatea sarcinii electrice este de $4{,}80 \cdot 10^{-10}$ CGS e.s., momentele electrice vor fi de ordinul 10^{-18} CGS e.s., deci inferioare sarcinii elementare de electricitate. Ca unitate pentru dipolmoment s-a luat *debye*-ul: 1 debye = 1 D = 10^{-18} CGS. e.s.

În tabela 6 se dau dipolmomentele moleculelor cîtorva substanțe, în debye.

Tabela 6

Dipolmomentele moleculelor cîtorva substanțe

Molecula	$\mu \cdot 10^{18}$	Molecula	$\mu \cdot 10^{18}$	Molecula	$\mu \cdot 10^{18}$
CCl_4	0	SO_2	1,6	C_2H_6	0
$SnCl_4$	0	$AsCl_3$	2,1	C_nH_{2n+2}	0
CsJ	10,2	H_2O	1,84	CH_3Cl	1,92
HCl	1,03	AsH_3	0,15	CH_3OH	1,68
NO	0,13	NH_3	1,46	CH_3COOH	1,73
H_2O	1,84	PH_3	0,55	C_2H_5OH	1,70
SCl_2	0,6	$LiClO_4$	7,84	$C_6H_5CH_3$	0,37

Moleculele polare definite ca mai sus sînt *dipoli permanenți;* în afară de aceștia, orice substanță dielectrică capătă sub influența unui cîmp electric o polarizație indusă, datorită deplasărilor electronilor în moleculă; astfel, centrul sarcinilor pozitive nu mai corespunde cu cel al sarcinilor negative, iar molecula capătă un dipolmoment care durează atît timp cît substanța se găsește sub influența cîmpului electric. Un astfel de dipol este un *dipol temporar.*

Polarizația indusă este independentă de temperatură, în timp ce momentul electric al dipolilor permanenți variază, cum s-a arătat, și cu temperatura.

După Debye, dipolmomentul poate fi determinat cu ajutorul următoarei relații, care este o modificare a relației (18):

$$P = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3}\left(a + \frac{\mu^2}{3kT}\right) = P_d + P_o, \qquad (19)$$

în care P este polarizația moleculară, M — greutatea moleculară, d — densitatea, N — numărul lui Avogadro, μ — momentul electric, k — constanta lui Boltzmann (raportul dintre constanta gazelor R și numărul lui Avogadro), T — temperatura absolută, iar a este o constantă caracteristică fiecărei substanțe (polarizabilitatea moleculară).

Din relația (19) se observă că polarizația moleculară este o sumă de doi termeni:

$$P_d = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot a \quad (20) \qquad \text{și} \quad P_o = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\mu^2}{3kT}. \qquad (21)$$

P_d reprezintă polarizația datorită deformației moleculei sau dipolului său indus, iar P_o — polarizația datorită orientării moleculei în cîmp, ca urmare a dipolului său permanent.

Polarizația moleculară a unei molecule care nu are moment electric este dată simplu de ecuația (20), deoarece în acest caz $P = P_d$.

Dacă molecula are un moment electric, valoarea termenului P_o poate fi calculată exact dacă termenul P_d poate fi determinat; polarizația totală P a oricărei substanțe în stare solidă, lichidă sau gazoasă poate fi calculată dacă se cunosc constanta dielectrică, densitatea și

greutatea moleculară. Momentul electric al moleculei este ușor de determinat cînd substanța este în stare gazoasă; în stare lichidă determinarea este mai dificilă.

Moleculele polare sînt nesaturate; nesaturarea rezultă din prezența electronilor care se pot mișca liber sub influența unui cîmp electric; de exemplu, molecula de apă $H^+ \rightarrow \overset{\cdot\cdot}{O}^- \leftarrow H^+$ are doi dubleți electrici, în care cei șase electroni exteriori ai atomului de oxigen sînt inegal repartizați, ceea ce duce la o distribuție inegală a sarcinilor electrice. În fig.11 se reprezintă schematic dipolul moleculei de apă, iar în fig. 12 diferite repartizări asimetrice ale sarcinilor în molecule (dipol, cvadrupol, octupol).

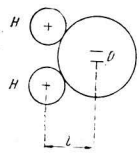


Fig. 11. Reprezentarea schematică a dipolului moleculei de apă:
l — distanța dintre centrele sarcinilor electrice.

Să presupunem molecula unui electrolit disociat în apă în cei doi ioni ai săi; sub acțiunea cîmpului electric creat de unul din ioni, toate moleculele de apă din jur, care sînt de fapt dubleți electrici, se orientează prin acțiune electrostatică cu polul de sens contrar spre ionul respectiv (fig. 13). În felul acesta fiecare ion disociat este reținut mai mult sau mai puțin intens prin acțiunea electrostatică a moleculelor solventului și împiedicat să se reunească cu ionul de semn contrar.

Dar două sau mai multe molecule polare ale solventului sînt capabile să se reunească, datorită dipolmomentului lor, în grupe sau agregate polare, al căror dipolmoment va fi egal cu suma dipolmomentelor

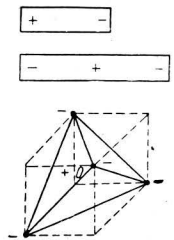


Fig. 12. Repartizări asimetrice ale sarcinilor în molecule.

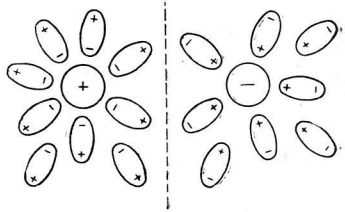


Fig. 13. Orientarea moleculelor dipolare sub influența cîmpului creat de ioni.

moleculelor simple. Acțiunea acestor grupe asupra ionilor din soluție va fi mult mai pronunțată, ceea ce face ca ionizarea să fie mai puternică și mai stabilă.

Deoarece molecula asociată are un moment electric mai mare decît molecula simplă, constrîngerile asupra electronilor sînt în con-

secință mai slabe și forțele exercitate asupra moleculelor vecine sînt corespunzător mai mari. Cu cît este mai mare gradul de asociere al unui solvent, cu atît este mai mare momentul electric al moleculelor sale și cu atît sînt mai slabe forțele care țin sarcinile electrice, deci cu atît este mai mare constanta dielectrică. Observația aceasta nu este însă generală, deoarece numeroase lichide cu constanta dielectrică mare au un grad de asociere destul de mic.

În consecință, polaritatea moleculară a moleculelor simple sau asociate ale solventului este un factor de primă importanță, alături de constanta dielectrică, pentru a învinge energia de rețea și a pune în evidență legătura electrovalentă a unei substanțe printr-o ionizare cît mai puternică.

Complecșii dizolvant — substanță dizolvată; legătura de hidrogen. În numeroase cazuri se dovedește că constanta dielectrică a solventului, chiar mare, joacă un rol secundar și că alți factori mai importanți dirijează ionizarea; unul din acești factori este *legătura de hidrogen,* care este pusă în evidență la solvenții cu capacitate mare de disociere ca, de exemplu, H_2O, HF etc. și care în unele cazuri poate avea o influență mai puternică decît polaritatea moleculelor solventului. Datorită faptului că ionul de hidrogen este format dintr-un nucleu fără electroni, cu un diametru de cîteva mii de ori mai mic decît al celorlalți ioni, el nu este respins de învelișul electronic al altui ion sau atom ci, din contră, este atras, ceea ce îi permite să se apropie mai mult de alți ioni și să intre în interacțiune cu electronii lor. Legătura se face în special cu atomii cei mai electronegativi: astfel, moleculele de apă manifestă tendința pronunțată de a forma legături de hidrogen nu numai între ele, ci și cu alte molecule corespunzătoare sau cu ioni negativi.

În felul acesta, moleculele polare ale apei se pot lega prin intermediul atomului lor de hidrogen cu atomii negativi ai altor molecule sau chiar cu atomul de hidrogen al altei molecule; molecula de apă poate atrage chiar ionul H^+, formînd ionul hidroxoniu (hidroniu) H_3O^+.

Datorită acestei acțiuni suplimentare a legăturii de hidrogen, apa poate provoca disocierea puternică a unor substanțe care cristalizează în rețele moleculare, nu ionice, ca de exemplu acidul clorhidric.

Numeroase exemple scot în evidență anomaliile între constanta dielectrică și puterea de disociere a solventului; de exemplu, soluția de HCl în alcool etilic se comportă ca un electrolit tare, în timp ce soluția de HCl în nitrobenzen se comportă ca un electrolit slab, deși alcoolul etilic și nitrobenzenul au constante dielectrice foarte apropiate. Această deosebire se explică prin proprietatea moleculelor de alcool etilic de a se uni ușor cu ionii H^+, adică cu protonii, formînd ionul complex $C_2H_5OH_2^+$, care este forma sub care există ionul H^+ în soluție alcoolică; nitrobenzenul formează complecși asemănători în cantități neînsemnate, iar soluția de HCl are în acest caz proprietățile unui electrolit slab. Unele combinații care conțin oxigen, ca eterii,

cetonele, zaharurile, au proprietatea de a lega protonul acizilor tari formînd ioni R_2OH^+ sau R_2COH^+; din această cauză soluțiile acestor compuși în H_2SO_4 sau HF se comportă ca electroliți tari.

Sărurile de substituție de tipul R_3NHX se comportă ca electroliți tari în solvenți care conțin grupa OH, de exemplu în apă și alcool, pe cînd în nitrobenzen, nitrometan, acetonă, acetonitril sînt slab disociate. Este probabil că în aceste săruri atomul de hidrogen servește drept punte de legătură între atomul de azot și restul acid X^-, astfel că în soluție acidă există molecula R_3NHX. Dacă moleculele solventului S pot să formeze o legătură stabilă cu hidrogenul eliminînd ionii X^-, poate apărea o disociere conform schemei:

$$R_3NHX + S \rightleftarrows R_3NHS^+ + X^-.$$

Solvenții care conțin grupa OH formează mai ușor legătura de hidrogen decît nitrilii, nitro-derivații și alți compuși, datorită prezenței în molecula lor a unui atom de oxigen cu caracter liber.

Se pot deosebi deci două grupe distincte de solvenți.

Prima grupă poartă numele de *solvenți egalizatori* sau *nivelatori,* deoarece ajută la disocierea puternică a sărurilor de tipuri diferite; a doua grupă, formată din nitrili, nitro-derivați etc., poartă numele de *solvenți diferențiatori,* deoarece scoate în evidență deosebirile între diferitele tipuri de săruri. Proprietățile caracteristice ale solvenților egalizatori se datoresc, pe de o parte, constantei lor dielectrice mari, iar pe de altă parte, proprietății de a funcționa ca donori sau acceptori de electroni, astfel încît pot forma combinații cu anionii și cationii.

Sărurile de tip R_4NH sînt electroliți tari în solvenții ambelor grupe, deoarece au constante dielectrice relativ mari și nu formează combinații cu solvenții.

Făcînd suma parametrilor care asigură ionizarea, se constată că influența solventului asupra disociației electrolitice este funcție:

— de mărimea constantei dielectrice care determină forța de atracție dintre ioni, și deci de energia necesară pentru a-i separa,

— de ușurința cu care moleculele solventului se asociază cu ionii ca o consecință a caracterului lor dipolar și de posibilitatea de a forma legături coordinative, care micșorează tendința ionilor de a forma perechi de ioni sau molecule nedisociate. *Capacitatea solventului de a împiedica formarea perechilor de ioni depinde mai puțin de mărimea momentului său electric decît de posibilitatea de a forma legături coordinative cu ambii ioni.*

C. HIDRATAREA IONILOR

Mecanismul disociației electrolitice arată că între ionii din soluție și moleculele polare ale solventului se stabilesc interacțiuni electrostatice puternice, care leagă ionul de moleculele înconjurătoare ale solventului; prin urmare, fiecare ion va atrage în jurul său un număr de molecule de solvent, legate mai mult sau mai puțin stabil, însă

suficient de puternic pentru a face corp comun cu ionul cînd acesta se deplasează sub acțiunea unui cîmp electric.

Procesul de legare a moleculelor solventului de ionii electrolitului dizolvat poartă numele de *solvatare;* dacă solventul este apa, procesul se numește *hidratare.* Deoarece apa este solventul cel mai utilizat, hidratarea a preocupat într-o largă măsură procesele electrochimice și a fost mult mai amănunțit studiată.

Fenomenul de hidratare a ionilor a fost presupus încă din anul 1890 (imediat după apariția teoriei lui Arrhenius) de I. A. Kablukov, care a emis pentru prima oară părerea că ionii din soluțiile apoase pot intra în interacțiune cu apa, formînd hidrați de compoziție variabilă; dezvoltarea ulterioară a teoriei ionizării a confirmat pe deplin justețea acestei teorii.

Număr de hidratare. Din numeroase cercetări cu caracter experimental rezultă că procesul de hidratare este foarte complex; se admite, în general, că numărul moleculelor de apă legate de ion este mai mare în imediata vecinătate a ionului. Pentru a explica modul de legare a moleculelor solventului la ion, au fost propuse mai multe mecanisme:

— fiecare ion este legat *chimic* cu un număr definit de molecule de apă;

— între ionii liberi, moleculele de apă și ionii hidratați de compoziție definită există un echilibru dinamic;

— forțele de legătură sînt de natură electrostatică.

Cele trei teorii nu se exclud, ci, cum se va vedea, se completează.

Numărul moleculelor de apă care intră în legături de schimb cu un ion depinde de numărul de coordinație și de raza ionului. O dată cu creșterea numărului de molecule de apă asociate, ca urmare a orientării lor în cîmpul electric al ionului, se produce o respingere reciprocă a moleculelor orientate, care nu se mai pot roti liber; din această cauză, numărul moleculelor asociate în prima sferă de hidratare a ionului, denumit *număr de hidratare,* nu poate fi calculat direct din dimensiunile ionului și ale moleculei de apă.

Prin cercetări în legătură cu mobilitatea ionilor s-a stabilit că moleculele de apă asociate în prima sferă formează un *înveliș hidratat,* legat complex, și care în general nu este influențat de variația temperaturii din cauza potențialului minim produs de forțele polare. Aceste molecule de apă sînt, deci, legate chimic de ioni și sînt antrenate de aceștia la deplasarea sub influența unui cîmp electric; acest fel de hidratare a fost numit *hidratare chimică* sau *internă.*

La ionii de dimensiuni mici sau la ionii polivalenți vor fi sub influența cîmpului electric al ionului și molecule mai depărtate, care formează o a doua sferă de hidratare datorită orientării prin polarizare; această polarizare, mai slabă, este influențată de variațiile de temperatură. În sfîrșit, trebuie să se ia în considerare că ionii cu număr de coordinație mai mare decît 4 produc o tulburare remarcabilă

a structurii apei; de exemplu, un ion care este înconjurat de șase molecule de apă, în formă de octaedru, nu se lasă aranjat în structura tetraedrică a apei, astfel că va apare o modificare a acestei structuri în mai multe straturi de molecule (o dovadă că ionii distrug structura solventului este faptul că anumite săruri micșorează viscozitatea apei, cu toate că în mod normal adaosul de particule mai mari și grele ar trebui să o mărească; aceasta se explică prin faptul că în apropierea ionilor distrugerea structurii de rețea a apei micșorează viscozitatea într-o măsură mai mare decît creșterea acesteia produsă de adaosul de ioni).

Ambele efecte menționate, influența cîmpului electric și efectul de modificare produs de ioni asupra moleculelor de apă din sfera învelișului de hidratare, provoacă o hidratare deosebită, denumită *hidratare fizică* sau *hidratare externă*.

Gradul de hidratare este funcție de raza ionului respectiv; ionii cu rază mică, deci cu atmosferă electronică mai redusă, au un cîmp electric mai puternic și, în consecință, pot atrage electrostatic un număr mai mare de molecule polare de apă; astfel se explică faptul că ionii ușori, ca de exemplu Li^+, se deplasează mult mai încet în cîmpul electric decît unii ioni grei, ca de exemplu Cs^{2+}, care au viteza mult mai mare. Ionii cu raza mai mare ca, de exemplu, unii ioni organici monovalenți, sînt foarte slab sau de loc hidratați, datorită cîmpului lor electric foarte slab.

Determinările experimentale arată că gradul de hidratare este invers proporțional cu raza ionului; la aceeași concluzie se ajunge plecînd de la relația lui Stokes. Cu ajutorul acestei relații se determină viteza v cu care o sferă de rază r se poate mișca într-un lichid cu viscozitatea η, sub acțiunea unei forțe f, în regim staționar:

$$f = 6\pi\eta r v \,. \tag{22}$$

În cazul unui ion în mișcare sub acțiunea unui cîmp electric de intensitate H, forța $f = H\varepsilon z$, unde ε este sarcina electronului și z — valența ionului; înlocuind valoarea lui f în relația (22) se obține

$$r = \frac{H\varepsilon z}{6\pi\eta v} \,. \tag{23}$$

În tabela 7 se indică *razele aparente* r' determinate prin această relație și raportate la raza ionului de hidrogen, presupus nehidratat; r este *raza reală* a ionului, calculată din datele volumului atomic. Pentru un mare număr de ioni monovalenți s-a găsit că $r' - r$ este aproximativ egal cu diametrul moleculei de apă; dacă r_a este raza moleculei de apă, atunci va trebui ca $\frac{r' - r}{2r_a} = 1$. Pentru un număr de ioni bivalenți și chiar monovalenți se găsește că acest raport este mai mare decît unitatea, ceea ce arată că stratul de hidratare este mai gros decît un strat de molecule de apă. Prin hidratare învelișurile de elec-

Tabela 7

Razele aparente ale cîtorva ioni, raportate la raza ionului de hidrogen

Ionul	Cs^+	Rb^+	K^+	NH_4^+	Tl^+	J^-	Br^-	Cl^-	NO_3^-	OH^-	Pb^{2+}
Raza reală r	2,57	2,21	2,20	1,99	1,6	1,84	1,84	1,86	2,04	1,47	1,63
Raza aparentă r'	5,05	5,09	5,32	5,37	5,21	5,17	5,13	5,25	5,57	1,98	5,63
$\frac{r'-r}{2\,r_a}$	0,8	0,9	1	1	1,1	1	1	1	1,1	0,16	1,2
Numărul de molecule de apă asociate	13	14	16	17	16	15	15	16	19	1	20

troni ale ionilor pot suferi deformări esențiale (polarizarea ionilor); de aici provine schimbarea unor proprietăți ca, de exemplu, culoarea anumitor ioni în soluție (ionii de cupru, de cobalt etc.).

Solvatarea. Mărimea razei aparente a ionului în alți solvenți decît apa urmează o ordine asemănătoare ca la hidratare; de exemplu:

$$H^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$$

și $Br^- < J^- < Cl^- < NO_3^-$.

Ionul	Ag^+	Na^+	Li^+	ClO_3^-
Raza reală r	1,33	1,76	1,42	2,1
Raza aparentă r'	6,33	7,90	10,03	6,1
$\frac{r'-r}{2r_a}$	1,5	1,9	2,6	1,5
Numărul de molecule de apă asociate	29	< 66	< 120	26

Diferențele între raza aparentă și raza reală sînt mai mari în solvenții neapoși decît în apă, ceea ce indică o solvatare mult mai puternică decît în apă.

Gradul de solvatare descreşte cu greutatea moleculară şi cu complexitatea solventului; mulți anioni organici şi cationi au aceeași rază aparentă în apă şi în solvenți neapoși.

Energia de hidratare. Cea mai mare parte a lucrului mecanic efectuat în disocierea electrolitică este cheltuit la hidratarea ionilor, deoarece acest proces este însoțit de micşorarea potențialului termodinamic. Fenomenul de hidratare poate fi reprezentat prin relația

$$C^{n+} + xH_2O \rightarrow C^{n+} \cdot xH_2O \qquad (24)$$

în care C^{n+} reprezintă un cation de valență n, iar x — numărul de molecule de apă asociate.

Se numește *energie de hidratare* sau *căldură de hidratare* cantitatea de energie care corespunde procesului de trecere a ionului din stare gazoasă în soluție.

Energia de hidratare și raza efectivă a ionului au putut fi calculate termodinamic pe baza următoarelor considerente:

— energia care însoțește trecerea ionului din stare gazoasă în soluție este considerată ca variația energiei libere a sistemului (24);

— constanta dielectrică a mediului nu este constantă în vecinătatea ionului;

— raza ionului corespunde ionului simplu nesolvatat; uneori, variația energiei libere este datorită compresiunii în jurul ionului. În felul acesta, pentru raza efectivă, la un mare număr de ioni, s-au găsit valori cu 0,46 Å mai mari decît cele obținute la determinările efectuate de Braag prin studiul cristalelor.

Metode de determinare a energiei de hidratare. Din tabela 4 rezultă că energiile de rețea sînt foarte mari, chiar și la ionii monovalenți; deci, invers, va fi nevoie de un foarte mare aport de energie pentru ca ionii legați în rețea să treacă în ioni liberi. Aceasta reiese și din presiunea de vapori a sărurilor solide. Solubilitatea mare a multor săruri, care are loc prin ruperea legăturii de rețea și trecerea ionilor în particule independente, se explică prin faptul că la dizolvare se produce un proces care eliberează o energie de un ordin de mărime foarte mare, deoarece agitația termică cinetică a moleculelor nu este suficientă. Acest proces este tocmai procesul de hidratare (solvatare), care leagă moleculele solventului pe baza unui efect de schimb de energie și de spațiu și a cărui natură depinde atît de solvent cît și de ioni. Dacă agitația termică, pe de o parte, și solvatarea (hidratarea) pe de altă parte sînt destul de puternic exoterme pentru a compensa energia de rețea, sarea se va dizolva; suma algebrică a ambelor energii este căldura molară de dizolvare observată, așa cum reiese imediat din legea conservării energiei. Dacă se notează cu L căldura de dizolvare, cu U_0 energia necesară distrugerii rețelei cristaline, care trebuie să fie cel puțin egală și de semn contrar cu energia de rețea (notată tot cu U_0) și cu H cantitatea de energie eliberată la hidratare (solvatare), rezultă:

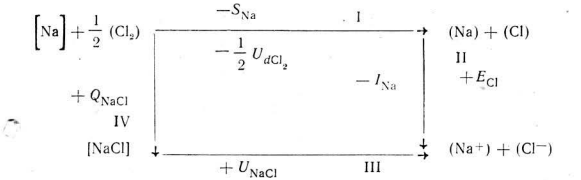
$$L = -U_0 + H. \tag{25}$$

Cînd $H > U_0$, căldura de dizolvare L va fi pozitivă, iar în caz contrar, negativă. Din relația (25) rezultă

$$H = L + U_0. \tag{26}$$

Dacă se cunosc căldura de dizolvare și energia de rețea U_0 se poate determina căldura de hidratare; cea mai simplă metodă pentru determinarea energiei rețelei cristaline este procesul ciclic indicat de Born-Haber. Dacă se ia ca exemplu rețeaua cristalină a clorurii de sodiu, ciclul poate fi reprezentat de schema alăturată, în care produsele gazoase sînt reprezentate în paranteze rotunde, iar cele solide în paran-

teze drepte. În prima fază are loc reacția unui atom-gram de sodiu cu jumătate moleculă-gram clor gazos; trecerea în stare gazoasă a sodiului solid necesită o căldură de sublimare S_{Na} pentru un atom-gram, iar desfacerea moleculei de clor în atomi un lucru egal cu $1/2U_{dCl_2}$ pentru un atom-gram.



În faza a doua un atom de sodiu în fază gazoasă se ionizează pierzînd un electron și formează ionul Na^+, pentru care se cheltuiește un lucru de ionizare I_{Na} pentru un atom-gram; în același timp clorul se unește cu un electron și trece în ionul Cl^-, consumînd energia de unire $+E_{Cl}$ pentru un atom-gram. În sfîrșit ionii Na^+ și Cl^- formați se unesc în cristale [NaCl] degajînd energia de rețea U_{NaCl}. La aceeași stare, adică la [NaCl] solid, se poate ajunge prin unirea directă a atomilor [Na] cu 1/2 (Cl_2), cu degajarea energiei corespunzătoare Q_{NaCl} Însumînd mărimile energetice care iau parte la procesul ciclic, rezultă:

$$Q_{NaCl} = -S_{Na} - \frac{1}{2} U_{dCl_2} - I_{Na} + E_{Cl} + U_{NaCl} \qquad (27)$$

din care se determină energia de rețea

$$U_{NaCl} = S_{Na} + I_{Na} + \frac{1}{2} U_{dCl_2} - E_{Cl} + Q_{NaCl} \cdot \qquad (28)$$

Toate mărimile din partea dreaptă se pot determina pe cale experimentală. Cunoscînd deci energia de rețea U_0 a electrolitului și căldura de dizolvare L, se poate determina energia de hidratare din relația $H = L + U_0$, unde H este energia de hidratare a moleculei NaCl.

Dacă printr-o metodă oarecare se cunoaște mărimea H_c a cationului unui electrolit, se poate determina mărimea H_a a anionului, deoarece

$$H = H_c + H_a = L + U_0.$$

Pentru a determina energia de hidratare a fiecărui ion în parte este necesar să se cunoască printr-o metodă oarecare această energie pentru o pereche de ioni; se poate, de exemplu, folosi faptul că ionii K^+ și F^- au practic aceeași rază, egală aproximativ cu 1,33 Å. Deoarece energia de hidratare, pentru ionii cu aceeași sarcină, depinde de mărimea razei ionului, urmează că energiile de hidratare ale ionilor K^+ și F^- vor fi egale.

De aceea, dacă din ecuația $L = H - U_0$ se determină energia totală H, după ce s-au determinat valorile lui L și U_0, referitoare la KF, împărțind la 2 se obțin energiile de hidratare ale ionilor K^+ și F^-. Cu ajutorul acestor valori se pot determina energiile de hidratare ale cationilor diverselor fluoruri sau, în același mod, energiile de hidratare ale anionilor diferitelor săruri de potasiu.

Au fost propuse diferite alte metode pentru determinarea energiei de hidratare; valorile energiei de hidratare, deduse prin diferite metode de calcul, sînt în general foarte apropiate. În tabela 8 se dau căldurile de hidratare ale unei serii de ioni, determinate de C. P. Miscenko (1947); căldurile de hidratare sînt exprimate în kcal/mol. Pentru ionii monovalenți, valorile sînt în general cuprinse între 70 și 100 kcal/mol.

Tabela 8

Căldurile de hidratare ale cîtorva ioni

Ionul	kcal/mol	Ionul	kcal/mol	Ionul	kcal/mol	Ionul	kcal/mol
H^+	280	Mg^{2+}	470	NH_4^+	79	J^-	63
Li^+	121	Ca^{2+}	375	Ag^+	105	OH^-	95
Na^+	98	Sr^{2+}	338	Tl^+	80	NO_3^-	72
K^+	80	Ba^{2+}	312	F^-	113	SCN^-	72
Rb^+	74	Zn^{2+}	528	Cl^-	79	ClO_4^-	50
Cs^+	63	Cd^{2+}	476	Br^-	72	SO_4^{2-}	243

Ionul de hidrogen face excepție; acest ion este hidratat chimic, probabil cu o moleculă de apă. În general, energia de hidratare, la mulți ioni, descrește cu creșterea masei atomice.

La solvatare, variația energiei libere a ionului diferă și în funcție de solventul folosit.

S-au efectuat numeroase încercări experimentale pentru a determina apa legată de ion, bazate pe determinarea numerelor de transport (v. cap. V. Migrația ionilor).

CAPITOLUL III

ECHILIBRE IONICE

A. CONSTANTA DE DISOCIERE (IONIZARE)

Conform cu legea acțiunii maselor, viteza unei reacții chimice este direct proporțională cu produsul concentrațiilor maselor active ale substanțelor reactante; astfel, viteza u a reacției:

$$A \rightarrow A' \text{ va fi } u = k\,[A],$$

în care k este o constantă, așa-numita *constantă de viteză*. În schimbul reversibil

$$A + B \rightleftarrows A' + B'$$

viteza reacției de la stînga la dreapta va fi

$$u_1 = k_1\,[A]\,[B],$$

iar a reacției în sens invers

$$u_2 = k_2\,[A']\,[B'].$$

La *echilibru* cele două viteze fiind egale, rezultă

$$\frac{[A'_e]\,[B'_e]}{[A_e]\,[B_e]} = \frac{k_1}{k_2} = K, \qquad (1)$$

în care indicele inferior e arată concentrațiile la echilibru ale substanțelor reactante, iar K este *constanta de echilibru*. Această ecuație este generală tuturor echilibrelor chimice în sisteme gazoase sau lichide.

Constanta de disociere. Disociația electrolitică fiind o reacție reversibilă, care conduce la un echilibru între moleculele nedisociate și ionii formați în soluție prin disociere, se supune legii acțiunii maselor. Fie electrolitul binar AC, ale cărui molecule se disociază conform echilibrului:

$$AC \rightleftarrows A^+ + C^-.$$

Aplicînd acestui echilibru relația (1) se obține

$$\frac{[A^+]\,[C^-]}{[AC]} = K_d \qquad (2)$$

în care K_d este *constanta de disociere* sau *constanta de ionizare* și caracterizează capacitatea electrolitului de a se disocia în ioni. Deoarece constanta de ionizare este independentă de concentrația soluției,

ea dă o caracterizare mai generală a electrolitului decît gradul de disociere; ea este însă o caracteristică a electrolitului pentru o anumită temperatură și presiune și pentru un solvent determinat și, în consecință, variază cu acești factori.

Variația cu temperatura. Dacă se consideră disociația unei molecule în ioni ca un echilibru, ca de exemplu în cazul electroliților slabi, se înțelege termodinamic că disocierea va crește prin ridicarea temperaturii. Separarea elementelor constitutive ale moleculei cere, în adevăr, un consum de energie, care este favorizat printr-o creștere de temperatură. Pentru unii acizi organici, ca și pentru alți electroliți, variația constantei de disociere cu temperatura atinge un maxim, după care descrește cu creșterea temperaturii. Raportînd lg K_d a acestor electroliți la diverse temperaturi θ se obține o familie de curbe paralele superpozabile; în consecință, toate punctele funcției $\frac{\lg K_d - \lg K_{d\,max}}{\theta - \theta_1}$ se găsesc pe aceeași curbă. $K_{d\,max}$ este valoarea maximă și θ_1 este temperatura corespunzătoare. Pentru acidul sulfuric $\theta_1 = -27{,}6°C$; pentru acidul clorhidric $\theta_1 = -5{,}4°C$; pentru acid acetic $\theta_1 = 22{,}6°C$.

Acțiunea presiunii se manifestă mai ales la presiuni ridicate; disociația crește cu presiunea și creșterea este cu atît mai mare, cu cît presiunea este mai ridicată.

Legea diluției. Echilibrul de disociere a unui electrolit binar este:

$$AC \rightleftarrows A^- + C^+.$$

Dacă c reprezintă concentrația inițială a electrolitului în echivalenți-gram la litru și α gradul de disociere, soluția va conține la echilibru αc echivalenți-gram cationi C^+, αc echivalenți-gram anioni A^- și $(1 - \alpha)\,c$ echivalenți-gram molecule nedisociate. Introducînd aceste valori în relația (2) se obține

$$\frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1-\alpha)c} = K_d \text{ sau } \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = K_d \text{ [1]}. \tag{3}$$

Deoarece concentrația reprezintă inversul diluției, dacă diluția este V, rezultă $V = 1/c$ și atunci relația (3) devine:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K_d. \tag{4}$$

Relațiile (3) și (4) sînt cunoscute sub numele de *legea diluției* (Ostwald) și arată legătura dintre gradul de disociere și diluție (respectiv concentrație) la o temperatură dată; dacă se cunoaște valoarea lui α pentru o diluție V, se poate calcula K_d, de unde apoi se poate determina valoarea lui α la orice diluție.

[1] Relația (3) dă legea diluției la ionizarea unui electrolit binar. Pentru un electrolit poliionic, care poate da în soluție n ioni, se ajunge la relația mai generală:

$$\frac{\alpha^n \cdot c^{n-1}}{1-\alpha} = K_d. \tag{4'}$$

Pentru un electrolit foarte slab, α poate fi neglijat și atunci $1 - \alpha$ este practic egal cu 1.

În acest caz ecuația (3) se reduce la:

$$\alpha^2 c = K_d \text{ sau } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}, \text{ respectiv } \alpha = \sqrt{K_d V}$$

În soluțiile normale de electroliți $c = 1$ și atunci $\alpha = \sqrt{K_d}$. Pentru $\alpha = 0{,}5$, ecuația devine:

$$0{,}5\, c = K_d \text{ sau } V = \frac{1}{2K_d}.$$

Aceste relații arată că *constanta de disociere este jumătate din valoarea concentrației la care electrolitul este disociat în proporție de 50%*. Astfel, constanta de disociere a acidului acetic este $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ la 18°C; concentrația la care acidul acetic este disociat 50% va fi deci $3{,}6 \cdot 10^{-5}$. Dacă constanta de disociere K_d este cunoscută, se poate determina α pentru o concentrație determinată c, rezolvînd ecuația (3) în raport cu α:

$$\alpha = \frac{-K_d + \sqrt{K_d^2 + 4K_d c}}{2c}.$$

Legea diluției trebuie considerată ca o *lege limită* aplicabilă soluțiilor diluate de electroliți slabi și soluțiilor foarte diluate ale electroliților tari; aceasta se datorește faptului că legea maselor nu ia în considerare cîmpurile de forță ale particulelor. Legea maselor sub forma dată are deci caracterul unei legi ideale, perfect valabilă în absența acțiunilor interionice; ea se aplică deci numai sistemelor în care această acțiune este nulă sau suficient de mică.

Constanta de disociere la electroliții ternari și cuaternari. Cum s-a arătat la disociația electrolitică, electroliții poliionici și, în special, acizii și bazele de acest tip se disociază în trepte; prima treaptă de disociere este totdeauna cea mai importantă.

Astfel, pentru un electrolit ternar, de exemplu H_2A, rezultă:

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^- \text{ (disociație primară)}$$

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-} \text{ (disociație secundară)}$$

Pentru un electrolit cuaternar, de exemplu acidul H_3A, disociația se produce în trei trepte:

$$H_3A \rightleftarrows H^+ + H_2A^- \text{ (disociație primară)}$$

$$H_2A^- \rightleftarrows H^+ + HA^{2-} \text{ (disociație secundară)}$$

$$HA^{2-} \rightleftarrows H^+ + A^{3-} \text{ (disociație terțiară)}$$

Faptul că disociația secundară, terțiară etc. sînt mai slabe decît disociația primară se datorește barierei energetice din ce în ce mai mari, care trebuie învinsă de ionul H^+, în cazul ionilor cu sarcina de forma H_2A^-, HA^{2-} etc., deoarece atracția ionilor cu 2, 3, ... sarcini este mult mai puternică decît a ionului cu o singură sarcină.

Acidul ternar H_2A va avea deci două constante de disociere:

$$K_{d,1} = \frac{[H^+]\,[HA^-]}{[H_2A]}\ ;\ K_{d,2} = \frac{[H^+]\,[A^{2-}]}{[HA^-]}\ .$$

Acidul cuaternar H_3A va avea trei constante de disociere:

$$K_{d,1} = \frac{[H^+]\,[H_2A^-]}{[H_3A]}\ ;\ K_{d,2} = \frac{[H^+]\,[HA^{2-}]}{[H_2A^-]}\ ;\ K_{d,3} = \frac{[H^+]\,[A^{3-}]}{[HA^{2-}]}\ .$$

Constanta de disociere totală a unui acid polibazic este egală cu produsul constantelor de disociere parțiale. Pentru un acid polibazic cu $n-1$ trepte de disociere avem

$$K_{d\ total} = K_{d,1} \cdot K_{d,2} \cdot \ldots \cdot K_{d,n-1}.$$

Să considerăm acidul ternar H_2A; constanta de disociere primară $K_{d,1}$ se poate determina dacă se cunoaște concentrația c a acidului prin măsurători ale conductivității echivalente limită [v. cap. VI. relația (23)]. Constanta de disociere secundară se poate calcula prin diferite relații, dintre care mai cunoscută este relația lui Noyes:

$$K_{d,2} = \frac{(K_{d,1} + c)\,[H^+]^2}{K_{d,1}\,c}\ ; \qquad (5)$$

$K_{d,1}$ și c sînt cunoscute, iar $[H^+]$ poate fi determinat experimental; se poate deci deduce valoarea constantei de disociere secundară.

În tabela 9 se dau constantele de disociere în trepte ale cîtorva acizi, la 25°C.

Tabela 9

Constantele de disociere ale acizilor polibazici. la 25°C

Electrolitul	Polibazicitatea	$K_{d,1}$	$K_{d,2}$	$K_{d,3}$
Acid oxalic	Bibazic	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-5}$	—
Acid succinic	Bibazic	$6{,}7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	—
Acid tartric	Bibazic	$9{,}6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	—
Acid maleic	Bibazic	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-7}$	—
Acid citric	Tribazic	$0{,}082 \cdot 10^{-5}$	$0{,}0032 \cdot 10^{-5}$	$0{,}00007 \cdot 10^{-5}$
Acid carbonic*	Bibazic	$4{,}31 \cdot 10^{-7}$	$5{,}6 \cdot 10^{-11}$	—
Acid boric* (20°C)	Tribazic	$7{,}3 \cdot 10^{-10}$	$1{,}8 \cdot 10^{-13}$	$1{,}6 \cdot 10^{-14}$
Acid arsenic (18°C)	Tribazic	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$	$3{,}95 \cdot 10^{-12}$
Acid fosforic*	Tribazic	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$	$1{,}78 \cdot 10^{-12}$
Hidrogen sulfurat	Bibazic	$9{,}1 \cdot 10^{-8}$	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	

Valorile din tabelă corespund la concentrații de 0,1—0,01 n; la acizii însemnați cu asterisc valorile se referă la constanta termodinamică de disociere K_a.

Bazele poliacide, analog cu acizii polibazici, se disociază în trepte; deoarece aceste baze sînt practic insolubile, disocierea în trepte nu are caracter reprezentativ.

Sărurile neutre, a căror moleculă conține mai mult de doi ioni, suferă de asemenea o disociere în trepte, însă mai puțin accentuată, deși existența acestei disocieri a fost bine stabilită; astfel pentru $FeCl_3$, care are trei trepte de disociere, constantele de disociere în soluție 0,5 n sînt: $K_{d,1} = 25$; $K_{d,2} = 8{,}1 \cdot 10^{-1}$ și $K_{d,3} = 2 \cdot 10^{-1}$, ceea ce arată că disocierea în trepte este mult mai puțin pronunțată.

Constanta de disociere a apei. Cu toate că apa este unul din cei mai buni dielectrici, ea este totuși disociată punînd în libertate o cantitate mică de ioni H^+ și OH^- care, cu toată concentrația lor scăzută, pot avea adesea o influență importantă asupra anumitor echilibre; astfel *hidroliza* sărurilor depinde de ionizarea apei.

Aplicînd legea maselor la echilibrul de disociere a apei

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

rezultă

$$\frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]} = K_{d,H_2O}.$$

În apa pură și în soluțiile foarte diluate concentrația moleculelor de apă neionizate este sensibil constantă, de unde rezultă relația importantă:

$$[H^+]\,[OH^-] = K_{H_2O} \qquad (6)$$

în care K_{H_2O} este *produsul ionic* al apei. Deoarece K_{H_2O} este o constantă de echilibru, ea trebuie să varieze cu temperatura, dar în condiții obișnuite (15—25°C), concentrațiile fiind exprimate în ioni-gram la litru, valoarea sa este apropiată de 10^{-14} [1]).

Într-o soluție absolut neutră sau în stare perfect pură, concentrațiile ionilor H^+ și OH^- fiind egale, rezultă:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7} \text{ ioni-g.}$$

Produsul ionic al apei a putut fi determinat experimental fie prin măsurători de conductibilitate, fie prin măsurători de forță electromotoare (v. capitolele VI și VII).

Constanta K_{H_2O} crește cu temperatura, după cum se vede din datele de mai jos:

Temperatura, °C	0	10	18	25	50
K_{H_2O}	$0{,}12 \cdot 10^{-14}$	$0{,}3 \cdot 10^{-14}$	$0{,}6 \cdot 10^{-14}$	$1{,}05 \cdot 10^{-14}$	$5{,}63 \cdot 10^{-14}$

Creșterea lui K_{H_2O} cu temperatura se datorește faptului că disociația este un fenomen endoterm; aceasta permite calcularea căldurii

[1]) Valoarea numerică a produsului ionic al apei este cunoscută deoarece valorile K_{d,H_2O} și $[H_2O]$ sînt cunoscute: $K_{d,H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$ aprox. la temperatura de 25°C, iar $[H_2O]$ este practic constantă și egală cu numărul total de molecule-gram apă la litru, adică 1 000/18 = 55,55, de unde $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$ la 25°C.

molare de ionizare (de disociere) a apei, pornind de la *izocora de reacție a lui van't Hoff* pusă sub forma:

$$\frac{d \ln K_d}{dT} = \frac{q}{RT^2}, \tag{7}$$

în care q este căldura de reacție și K_d — constanta de disociere. Pentru echilibrul

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

ecuația (7) devine

$$\frac{d \ln K_{d,H_2O}}{dT} = \frac{q}{RT^2}, \tag{8}$$

în care q este căldura de ionizare a apei, la volum constant. Pe de altă parte, căldura de ionizare variază cu temperatura și, dacă se admite că această variație este liniară, ea se poate exprima prin relația:

$$q = q_0 + \alpha RT. \tag{9}$$

Înlocuind această valoare în relația (8) și integrînd se obține ecuația

$$\ln \frac{K'_c}{K''_c} - \alpha \ln \frac{T'}{T''} = \frac{q_0}{R} \cdot \frac{T' - T''}{T'T''},$$

care permite să se calculeze q și α plecînd de la valorile lui K_{d,H_2O} la diferite temperaturi. După Noyes, substituind aceste valori în relația (9) se găsesc următoarele valori pentru căldura de ionizare a apei la diferite temperaturi:

Temperatura, °C	0	25	50	100	156
q, cal/mol	— 14 950	— 13 710	— 12 470	— 9 995	— 7 225

Se știe că neutralizarea în soluție diluată a unui acid tare cu o bază tare se reduce final la reacția

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O,$$

care este inversa ecuației de ionizare a apei. În soluție diluată căldura de neutralizare trebuie deci să fie egală în valoare numerică cu căldura de ionizare a apei, ceea ce se constată experimental; astfel, căldura de neutralizare a acizilor azotic și clorhidric cu hidroxizi alcalini este 14 710 cal/mol și 13 410 cal/mol, la 25°C.

Este interesant de observat că, spre deosebire de majoritatea electroliților, a căror ionizare scade cu creșterea temperaturii, apa se ionizează cu atît mai mult, cu cît temperatura este mai înaltă; acest fenomen se atribuie disociației moleculelor de apă asociate, cînd temperatura crește.

Conform relației (9), care exprimă pe q în funcție de temperatură, se constată că valoarea căldurii de ionizare își schimbă semnul către 302°C; deasupra acestei temperaturi ionizarea apei și valoarea lui K_{d,H_2O} trebuie deci să scadă; Noyes și colaboratorii săi au arătat experimental că în realitate K_{d,H_2O} începe să descrească între 250 și 275°C.

Exponentul de hidrogen (pH). Plecînd de la relația (6)

$$[H^+]\,[OH^-] = K_{H_2O}$$

pentru apa pură la 25°C, cînd $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, se poate scrie

$$10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}. \qquad (10)$$

Dacă se adaugă în apă o cantitate mică de ioni H^+ (un acid slab) concentrația în ioni H^+ crește, însă pentru a păstra echilibrul ionic se va micșora concentrația în ioni OH^-; chiar în soluție acidă va rămîne deci în soluție o cantitate de ioni OH^-, după cum în soluție alcalină, pentru a satisface echilibrul ionic, rămîne o cantitate de ioni H^+.

Prin urmare, dacă $[H^+] > [OH^-]$ soluția este acidă, dacă $[OH^-] > [H^+]$ soluția este alcalină.

Valorile care exprimă concentrația ionilor H^+ variind în limite considerabile, de la 10^0 la 10^{-14}, Sörensen a considerat mai comod să exprime concentrațiile prin logaritmul lor cu semn schimbat, ceea ce revine la a lua logaritmul diluției moleculare.

Fie, de exemplu, $[H^+] = 10^{-a}$; aplicînd logaritmii, se obține

$$\lg [H^+] = -a \lg 10 = -a.$$

Convențional s-a notat $-\lg [H^+] = p$H, unde pH reprezintă *exponentul concentrației în ioni* H^+; prin definiție

$$p\mathrm{H} = \lg \frac{1}{[H^+]},$$

adică logaritmul diluției moleculare.

Pentru apa pură $p\mathrm{H} = p\mathrm{OH} = 7$; $p\mathrm{H} = 7$ reprezintă deci starea neutră.

Relația (6) devine:

$$p\mathrm{H} + p\mathrm{OH} = pK_{H_2O} = 14. \qquad (11)$$

Această relație este exactă pentru toate soluțiile diluate, la temperatura obișnuită.

Deoarece aciditatea unei soluții crește o dată cu scăderea pH-ului, rezultă:

$p\mathrm{H} < 7$ soluție acidă
$p\mathrm{H} = 7$ soluție neutră
$p\mathrm{H} > 7$ soluție alcalină.

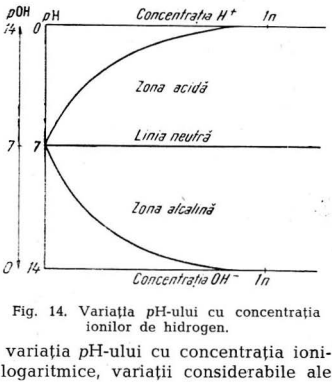


Fig. 14. Variația pH-ului cu concentrația ionilor de hidrogen.

În fig. 14 se arată schematic variația pH-ului cu concentrația ionilor de hidrogen. Datorită scării logaritmice, variații considerabile ale concentrației se exprimă prin numere cuprinse între 0 și 14.

În capitolul X se arată semnificația modernă a pH-ului și metodele practice de determinare.

B. ELECTROLIȚI TARI

Legea diluției (Ostwald) este o lege limită; ea se aplică perfect electroliților slabi în soluții diluate, însă nu se aplică electroliților tari și chiar soluțiilor concentrate de electroliți slabi.

Tabela 10

Constanta de disociere a acizilor și bazelor slabe în soluții diluate, la 25° C

Acid acetic		Hidroxid de amoniu		Acid benzoic	
V (l/val)	K_d	V (l/val)	K_d	V (l/val)	K_d
7,91	$1,81 \cdot 10^{-5}$	6	$2,3 \cdot 10^{-5}$	50	$8,36 \cdot 10^{-5}$
15,82	$1,84 \cdot 10^{-5}$	16	$2,3 \cdot 10^{-5}$	100	$8,36 \cdot 10^{-5}$
31,63	$1,85 \cdot 10^{-5}$	32	$2,3 \cdot 10^{-5}$	200	$8,36 \cdot 10^{-5}$
63,26	$1,85 \cdot 10^{-5}$	64	$2,3 \cdot 10^{-5}$	300	$8,37 \cdot 10^{-5}$
126,52	$1,85 \cdot 10^{-5}$	128	$2,3 \cdot 10^{-5}$	400	$8,36 \cdot 10^{-5}$
506,1	$1,84 \cdot 10^{-5}$	256	$2,4 \cdot 10^{-5}$	500	$8,36 \cdot 10^{-5}$
1012,2	$1,84 \cdot 10^{-5}$	—	—	600	$8,37 \cdot 10^{-5}$

Din datele tabelei 10 rezultă că legea diluției se verifică pentru acizii și bazele slabe în soluții diluate; tabela 11 arată variația anormală a constantei de disociere la cîțiva electroliți tari.

Din datele experimentale reiese că legea se poate aplica și la electroliții tari, numai la diluții peste 0,0001 n. Abaterile de la legea diluției la electroliții tari, observate prin anomaliile constantei de disociere, au fost atribuite unor cauze foarte diferite, și anume: utilizarea unor valori inexacte pentru α; reprezentarea inexactă a echilibrului de disociere; schimbări în puterea de disocierea a solventului, prin faptul că soluția conține constituenți ce se pot asocia și care cresc cu concentrația sau formează cîmpuri de adiție; disocierea solventului cu creșterea concentrației etc. Prin urmare, excepțiile observate erau considerate ca anomalii care erau introduse în cadrul teoriei clasice prin ingenioase ipoteze suplimentare; au fost propuse numeroase expresii corectate; unele dintre ele sînt foarte ingenioase, ca de exemplu:

Tabela 11

Variația constantei de disociere cu concentrația în cazul citorva electroliți tari, la 25° C

c (val/l)	K_d			
	HCl	KCl	$MgSO_4$	KOH
0,0001	—	0,013	0,0031	—
0,001	0,125	0,045	0,0065	0,05
0,01	0,36	0,15	0,0138	0,21
0,1	1,12	0,52	0,0290	0,74
1,0	3,02	2,33	0,0870	2,60

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}(\alpha c)^{n-2}, \qquad \text{(S t o r c h)} \qquad (12)$$

în care n este o constantă a cărei valoare de circa 1,5 variază cu natura electrolitului, sau relația K r a u s - B r a y care este o variantă a relației de mai sus.

În general, relațiile propuse nu aveau o semnificație fizică fundamentată; corecțiile introduse, admisibile pentru soluții concentrate, sînt neadmisibile pentru soluțiile diluate și incompatibile cu rezultatele experimentale.

Abaterile legii diluției la electroliții tari. Neaplicabilitatea legii diluției la electroliții tari a fost demonstrată și teoretic pe mai multe căi. Mai jos se dau două exemple.

1) *Abaterea de la legea lui Kohlrausch.* Deoarece la electroliții tari în soluție diluată α este foarte apropiat de 1, legea diluției se reduce la $1-\alpha=\frac{c}{K_d}$; deoarece $\alpha=\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ (v. cap. VI), ar trebui ca $\frac{\Lambda_0-\Lambda}{\Lambda_0}=\frac{c}{K_d}$, ceea ce înseamnă că primul membru al relației este proporțional cu concentrația c, contrar legii lui Kohlrausch după care $\frac{\Lambda_0-\Lambda}{\Lambda_0}$ este proporțional la limită cu $\sqrt{c}$ în soluții diluate.

2) *Abaterile presiunii osmotice.* Abateri asemănătoare se găsesc și pentru presiunea osmotică, coborîrea punctului de solidificare, urcarea punctului de fierbere și micșorarea presiunii de vapori. Să demonstrăm abaterile presunii osmotice.

Fie un electrolit complet disociat; presiunea sa osmotică va fi:

$$p = \nu cRT,$$

în care ν este numărul de ioni pe care îl formează molecula prin disociere și c — concentrația pe cm^3.

Pe de altă parte, presiunea osmotică reală p_1 a unui electrolit parțial disociat este

$$p_1 = icRT.$$

Termenul de corecție

$$\frac{i}{\nu} = f_0 \tag{13}$$

este numit *coeficient osmotic.* Abaterea presiunii osmotice reale față de cea teoretică va fi

$$\frac{p-f_1}{p}=\frac{\nu-i}{\nu}=1-f_0. \tag{14}$$

Dar $i = 1 + (\nu - 1)\alpha$ [cap. II (6)] și înlocuind pe i în relația (14) se obține

$$1-f_0=\frac{\nu-1}{\nu}(1-\alpha). \tag{15}$$

Expresia $1-f_0$ reprezintă deci *deviația osmotică* în soluția de electrolit.

Pe de altă parte, din legea diluției, generalizată pentru cazul unui electrolit care dă în soluție ν ioni, rezultă

$$\frac{\alpha^{\nu}c^{\nu-1}}{1-\alpha}=K_d. \tag{16}$$

La diluții foarte mari α^{ν} tinde către 1 și legea diluției devine

$$1 - \alpha = \frac{1}{K_d} c^{\nu - 1}$$

și ținînd seamă de relația (15) rezultă

$$1 - f_o = \frac{\nu - 1}{\nu} \frac{c^{\nu - 1}}{K_d}. \qquad (17)$$

Variațiile deviației osmotice $1 - f_o$ în funcție de concentrație cer ca curbele respective pentru electroliții binari să fie linii drepte trecînd prin originea coordonatelor, sub un unghi ce depinde de valoarea lui K_d, așa cum arată liniile punctate din fig. 15; experimental se găsește că în origine curbele sînt tangente la axa ordonatelor, așa cum arată liniile pline ale $MgSO_4$ și KCl.

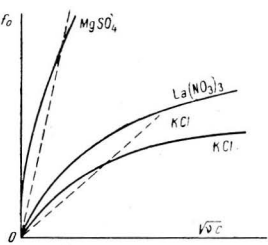


Fig. 15. Variația deviației osmotice în funcție de concentrație la electroliții tari.

În cazul sărurilor ternare, cuaternare etc., curba ar trebui să fie în origine tangentă la axa absciselor; pe lîngă aceasta, pentru săruri care fac parte din aceeași categorie, la concentrații egale valorile $1 - f_o$ ar trebui să fie identice.

Experimental se găsește că tangenta în origine la curbele care se referă la electroliții binari nu are o valoare finită; în al doilea rînd tangentele în origine ale curbelor sărurilor ternare și cuaternare nu se confundă cu axa absciselor. În sfîrșit, valența ionilor joacă un rol preponderent. Ipoteza clasică a disociației sub forma legii diluției este deci nejustificată la electroliții tari; acești electroliți nu pot fi priviți ca disociați parțial, ci, din contră, trebuie considerați complet disociați.

Teoria disociației totale. Disociația totală a electroliților tari a fost preconizată ca ipoteza cea mai exactă pentru a explica abaterile la legea diluției. După această ipoteză electroliții tari sînt complet disociați la toate concentrațiile; variația conductibilității și gradul de disociere aparent se datorește forțelor interionice (atracțiile electrostatice între ioni), precum și altor procese între ioni. Este evident că gradul de disociere α devine o valoare aparentă care nu exprimă real starea ionică a soluției.

Confirmarea calitativă a acestor ipoteze s-a putut face ceva mai tîrziu, o dată cu apariția teoriei electronice a valenței și a progreselor experimentale făcute în domeniul cristalografiei cu ajutorul razelor X. Cercetările cristalelor halogenurilor alcaline cu razele X au arătat că în aceste cristale unitatea structurală nu este molecula, ci ionul; cris-

talele menționate, după cum se știe, sînt formate dintr-o rețea ionică cubică cu fețe centrate; aceste concluzii experimentale confirmă perfect teoria electronică a valenței (v. cap. II, B, Procesul disociației electrolitice).

Sărurile sînt deci formate din ioni uniți electrostatic. În stare solidă, deși ionizarea este completă, conductibilitatea sării este slabă din cauza forțelor interionice foarte puternice în rețeaua cristalină. Prin dizolvarea sau topirea sării, atracțiile electrostatice slăbesc și conductibilitatea crește. Atracțiile electrostatice acționează însă și în soluții, și în special în soluțiile concentrate; fie că ionii produc doi cîte doi o asociație definitivă sau temporară, rezultatul final este echivalent cu o disociație parțială, cu toate că ionizarea sării este completă. În soluțiile diluate și foarte diluate atracțiile interionice devin neglijabile și în acest caz gradul de disociere aparent se confundă cu cel al disociației reale, care este aproximativ 1.

Relația lui Milner. Milner a dat prima expresie cantitativă a teoriei ionizării totale, ținînd seamă de acțiunile interionice; expresia sa dă presiunea osmotică a unui electrolit, ținînd seamă de atracțiile interionice. Milner pornește de la ecuația lui Clausius, dedusă din teoria cinetică a gazelor:

$$pV = \frac{1}{3} nmc^2 - \frac{1}{3} \Sigma (fl), \tag{18}$$

în care n, m și c sînt constante, iar expresia $\Sigma (fl)$, numită *virial*, reprezintă suma produselor între forțele de atracție f dintre molecule și distanța l care le separă, pentru toate perechile de molecule din volumul V considerat. Valoarea egală cu o treime din virial reprezintă abaterea în raport cu gazele perfecte, datorită atracțiilor între molecule.

Milner admite că această ecuație se poate aplica și soluțiilor electroliților tari și că abaterea față de condițiile ideale se poate explica prin atracțiile electrostatice dintre particulele provenite din ionizarea completă a electrolitului.

Ecuația care se aplică la soluții este

$$pV = \nu RT - \frac{1}{3} \Sigma (fl), \tag{19}$$

Această relație, după cum se vede, reprezintă ecuația lui van't Hoff modificată; p este presiunea osmotică, V — volumul în care este dizolvată o moleculă-gram de electrolit, ν — numărul de ioni ai fiecărei molecule, f — atracția electrostatică dintre perechile de ioni. Calculînd virialul s-ar putea determina presiunea osmotică adevărată și s-ar putea evalua, de exemplu, coborîrea punctului de solidificare sau urcarea punctului de fierbere.

Milner a calculat virialul ținînd seamă de principiul lui Boltzmann pentru distribuția moleculelor într-o regiune de potențial electric variabil, ca urmare a atracțiilor și repulsiilor reciproce. Milner a reușit să calculeze virialul printr-un calcul matematic complicat și să verifice

relația sa cu succes la un număr de electroliți uni-univalenți, determinînd coborîrea punctului de solidificare; el nu a reușit însă să găsească o relație între conductibilitate și diluție pe baza disociației totale și a forțelor interionice.

Concluzii. Legea diluției, dedusă din legea maselor, este o lege limită; constanta de disociere clasică, dedusă din această relație, este valabilă numai pentru soluțiile de electroliți slabi și nu pentru electroliții tari, care trebuie considerați complet disociați la toate concentrațiile; cîmpurile de forță create de ioni în soluții stabilesc acțiuni electrostatice, cu atît mai puternice cu cît soluțiile sînt mai concentrate.

Legea maselor în forma clasică nu ia în considerare cîmpurile de forță create în soluțiile de electroliți; ea are deci caracterul unei legi ideale, perfect valabilă numai pentru sistemele în care acțiunea interionică este nulă sau extrem de slabă.

Pentru a evita contradicțiile și abaterile de la legile ideale, atît la sistemele gazoase cît și la soluții, s-a introdus în practică o nouă mărime termodinamică, *activitatea,* răspunzînd necesităților care se pun în chimia fizică, respectiv în electrochimie.

Noțiunea de activitate. Noțiunea de activitate a fost introdusă în termodinamică în anul 1908 de Lewis, ca o cantitate empirică, pentru a face aplicabile legea acțiunii maselor și legile gazelor la sistemele reale. După această concepție, într-un echilibru chimic, relațiile valabile pentru soluții și gaze în condiții ideale rămîn exacte și valabile pentru starea reală fără a schimba forma, dacă se înlocuiește presiunea prin *fugacitatea* φ și concentrația c cu *activitatea* a. În acest fel se permite studiul pe cale termodinamică și a sistemelor reale care pot prezenta devieri de la starea ideală.

Fugacitatea φ reprezintă presiunea corectată, cînd un gaz sau vaporii unei substanțe se abat de la legile gazelor perfecte.

Activitatea a este o noțiune analogă cu concentrația și care ar reprezenta *acțiunea reală* a părții de substanță active sau, întocmai ca și fugacitatea, activitatea reprezintă concentrația corectată. Se poate spune deci că activitatea reprezintă concentrația *efectivă* și înlocuiește concepția vagă de *masă activă* din legea maselor.

Noțiunea de activitate a găsit un larg domeniu de aplicare în studiul soluțiilor de electroliți și în special în studiul echilibrelor ionice ale electroliților tari.

În soluțiile diluate de neelectroliți activitatea este proporțională cu concentrația; factorul de proporționalitate fiind necunoscut, se admite prin convenție că activitatea este egală cu concentrația. De asemenea, în soluțiile de electroliți, la diluție infinită, unde numărul de ioni în unitatea de volum este foarte mic și atracțiile interionice sînt foarte slabe sau nule, se admite că activitatea este egală cu concentrația.

În soluțiile de concentrație finită acest lucru nu mai este posibil, din cauză că sarcinile electrice ale ionilor fac să se exercite între ei forțe interionice considerabile. Datorită acestor forțe interionice, activitatea ionilor scade cu creșterea concentrației lor în soluție; în afară

de aceasta mai pot influența, de asemenea, hidratarea ionilor, cum și alte fenomene care au loc în soluțiile de electroliți. În acest caz, $a = f_a \cdot c$, în care f_a este factorul de corecție și se numește *coeficient de activitate*.

Noțiunea de activitate admite deci existența forțelor interionice la soluțiile de electroliți, lucru de care Arrhenius nu a ținut seamă în teoria sa, însă această ipoteză nu este legată neapărat de principiul disociației totale.

Prin urmare, legea maselor, legea diluției și toate legile privind sistemele ideale vor trebui corectate cu coeficientul de activitate, cînd sînt aplicate sistemelor reale; utilizarea și aplicațiile noțiunii de activitate sînt expuse mai amplu în capitolul următor, privind termodinamica soluțiilor de electroliți.

C. ELECTROLIȚI AMFOTERI

Un caz particular foarte important în studiul echilibrelor ionice îl constituie clasa *electroliților amfoteri (amfoliți)*. Aceștia sînt substanțe care se pot combina fie cu un acid, fie cu o bază, formînd o sare, deci pot pune în libertate, în funcție de natura mediului, fie ioni H^+ fie OH^- sau, conform concepțiilor actuale, să cedeze sau să fixeze protoni. Prin urmare, în această categorie intră dizolvanții amfiprotici ca apa, alcoolii etc., cum și un număr oarecare de hidroxizi metalici și compuși organici.

Hidroxizi metalici cu acțiune bazică slabă ca $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $As(OH)_3$ pot forma săruri atît cu acizii cît și cu bazele; în soluție acești hidroxizi se ionizează, probabil, în două moduri:

$$Me^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Me(OH)_2 \rightleftarrows MeO_2^{2-} + 2H^+$$

În prezența unui acid tare ionii OH^- dispar și ca urmare are loc disociația bazică, iar în prezența unei baze tari este favorizată disociația acidă; se observă că la hidroxizii metalici caracterul amfoter este datorit grupei OH, care se poate ioniza în două moduri.

Substanțele amfotere organice au o natură diferită; ele cuprind cel puțin două grupe separate, una avînd funcție acidă, iar cealaltă, bazică. Unul din exemplele tipice îl formează amino-acizii ca, de exemplu, glicocolul, care cuprinde o grupă COOH și o grupă NH_2; grupa COOH eliberează ioni H^+, în timp ce grupa NH_2 fixînd un proton pune în libertate ioni OH^-:

$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightleftarrows NH_2 \cdot CH_2 \cdot COO^- + H^+ \qquad \text{(ionizare acidă)}$$

$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + H_2O \rightleftarrows {}^+NH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH + OH^- \qquad \text{(ionizare bazică)}$$

În prezența acizilor este favorizată ionizarea bazică, iar ionizarea acidă scade: amino-acidul se comportă ca o bază. În soluție alcalină se produce numai ionizarea acidă, amino-acidul comportîndu-se ca acid. Cu toate că amfoliții minerali și organici nu sînt perfect comparabili,

mecanismul de ionizare în formă generală se poate exprima în modul următor:

$$X_aOH \rightleftarrows H^+ + X_aO^- \quad \text{(acid)}$$

$$X_bOH \rightleftarrows X_b^+ + OH^- \quad \text{(bazic)},$$

X_aOH și X_bOH reprezentînd moleculele nedisociate ale formei acide și bazice; în cazul amfoliților minerali, cele două forme sînt probabil identice, nu însă totdeauna la cei organici. Pentru determinarea constantelor de disociere se utilizează însă ansamblul celor două valori, exprimat prin XOH, care reprezintă totalitatea moleculelor neionizate.

Constanta de echilibru. Presupunem că A^+ și A^- sînt ioni pozitivi și negativi, iar A forma neionizată; dacă K_a și K_b sînt constantele de disociere *aparente* ale ionizării acide și bazice, rezultă

$$K_a = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[A]} \text{ și } K_b = \frac{[A^+]\,[OH^-]}{[A]}. \tag{20}$$

Pentru un electrolit pur, a cărui soluție este neutră din punct de vedere electric, trebuie ca

$$[A^+] + [H^+] = [OH^-] + [A^-]. \tag{21}$$

Ecuațiile (20) se mai pot scrie

$$[A^-] = K_a \frac{[A]}{[H^+]} \text{ și } [A^+] = K_b \frac{[A]}{[OH^-]}; \tag{22}$$

substituind aceste valori în ecuația (21) se obține

$$[H^+] + K_b \frac{[A]}{[OH^-]} = K_a \frac{[A]}{[H^+]} + [OH^-]. \tag{23}$$

Din $[OH^-]\,[H^+] = K_{H_2O}$ (produsul ionic al apei) rezultă $[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}$; înlocuind în ecuația (23) și scoțînd valoarea $[H^+]$ se obține:

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O} \cdot \frac{K_a\,[A] + K_{H_2O}}{K_b\,[A] + K_{H_2O}}}. \tag{24}$$

Se vede că pentru $K_a > K_b$, ceea ce este cazul în general, $[H^+] > \sqrt{K_{H_2O}}$ sau $[H^+] > 10^{-7}$, adică soluția amfolitului pur este acidă; dacă $K_a < K_b$ soluția este alcalină.

Punct izoelectric. Se spune că un amfolit este la punctul său izoelectric cînd funcțiile acide și bazice ale amfolitului sînt egal disociate, adică $[A^+] = [A^-]$. Prin urmare, proprietățile acide și bazice ale moleculei depind de aciditatea mediului; pentru concentrații inferioare celei corespunzătoare punctului izoelectric, amfolitul funcționează ca o bază, și invers.

Ioni bipolari. Teoria modernă a amfoliților organici admite că alături de ioni pozitivi și negativi, un amfolit formează în cea mai mare parte un *ion mixt*, care poartă în același timp și sarcină pozitivă și sarcină negativă; acest ion mai este numit și *ion bipolar*. Astfel, în cazul amino-acizilor, ionul bipolar va fi $^{+}NH_3 \cdot R \cdot COO^{-}$; această cantitate de ioni micști este cuprinsă în acidul neionizat. Echilibrele de ionizare în mediu acid și în mediu bazic vor fi:

$$^{+}NH_3 \cdot R \cdot COO^{-} + H_3O^{+} \rightleftarrows {}^{+}NH_3 \cdot R \cdot COOH + H_2O$$

$$^{+}NH_3 \cdot R \cdot COO^{-} + OH^{-} \rightleftarrows NH_2 \cdot R \cdot COO^{-} + H_2O.$$

După această teorie, deci, dacă se adaugă un acid tare la un amino-acid, nu se va produce neutralizarea grupei bazice, ci apariția formei moleculare a acidului $^{+}NH_3 \cdot R \cdot COOH$; adăugarea unei baze tari produce molecule de amine, $NH_2 \cdot R \cdot COO^{-}$.

Notînd cu $[^{+}A^{-}]$ concentrația amfiionilor și cu K_a^R și K_b^R constantele de disociere reale, se obține

$$K_a^R = \frac{[H^+]\,[^{+}A^{-}]}{[A^+]} \text{ și } K_b^R = \frac{[^{+}A^{-}]\,[OH^{-}]}{[A^{-}]}. \qquad (25)$$

Constantele de disociere reale determinate pe baza teoriei moderne sînt mult superioare constantelor aparente, obținute pe baza vechii teorii. Numeroase determinări experimentale au scos în evidență exactitatea acestei teorii, care de altfel a permis explicarea a numeroase anomalii ale electroliților amfoteri.

CAPITOLUL IV

TERMODINAMICA SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI

A. MĂRIMI DIN TERMODINAMICA CHIMICĂ

Fracții molare. Starea unei soluții este determinată de presiunea p, temperatura T și compoziția soluției, adică de numărul de moli ai fiecărui component.

Concentrația soluției — cu alte cuvinte cantitatea componentelor conținute în unitatea de volum — se exprimă în grame, în moli sau alte unități convenționale. De obicei se folosesc următoarele moduri de a exprima concentrația soluțiilor.

1. Molaritatea c (folosită la soluțiile binare diluate), care exprimă numărul de moli n dizolvați în V l soluție; molaritatea va fi

$$c = n/V.$$

Concentrația c este funcție de temperatură și presiune, deoarece este legată de volum.

2. Molalitatea m, care reprezintă numărul de moli dizolvați în 1 000 g solvent (în cazul apei, în 55,5 mol). În acest caz, concentrația m nu mai depinde de temperatură și presiune.

3. În termodinamică, concentrația, respectiv compoziția soluției, se exprimă mai convenabil prin *fracția molară*, care reprezintă *numărul de moli ai fiecărui component, raportat la numărul total de moli ai soluției;* dacă n_1, n_2 ... reprezintă numărul de moli ai componentelor x_1, x_2, ..., atunci

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \ldots}, \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \ldots} \text{ etc.} \tag{1}$$

sînt fracțiile molare ale componentelor; ele nu depind de temperatură și de presiune.

Evident că

$$N_1 + N_2 + \ldots = 1, \tag{2}$$

iar pentru o sare binară:

$$N_1 + N_2 = 1.$$

În studiul soluțiilor binare substanța în cantitate mai mare formează *solventul*, iar cealaltă, în cantitate mai mică, *solvatul;* principial, această diferențiere nu are o importanță deosebită.

Din relația (1) rezultă că în cazul soluțiilor binare compoziția se poate exprima și prin *raportul molar*

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{N_1}{N_2}, \tag{3}$$

care este egal în acest caz cu raportul fracțiilor molare.

Numărul de moli al unei soluții este numărul total de moli al tuturor componentelor (inclusiv solventul); un mol de soluție reprezintă deci o cantitate în care

$$n_1 + n_2 \ldots = 1$$

și în acest caz rezultă $n_1 = N_1$, $n_2 = N_2$ etc.

Masa sau *greutatea moleculară* a soluției, în acest sens, va fi

$$M = \frac{n_1M_1 + n_2M_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots}, \tag{4}$$

iar *volumul molecular* (molar)

$$V_m = \frac{V}{n_1 + n_2 + \dots}, \tag{5}$$

în care V este volumul total al soluției.

Relațiile între fracția molară, molalitate și molaritate. Aceste relații se pot stabili din însăși definițiile lor. Dacă se notează solventul cu indicele 1, iar substanța dizolvată cu indicele 2 și dacă se ține seamă că molalitatea m a substanței dizolvate reprezintă numărul de moli dizolvați în 1 000 g, adică în 1 000 M_1 moli de solvent, în care M_1 este greutatea moleculară, a solventului fracția molară a solventului va fi

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m}{1\,000/M_1 + m} = \frac{mM_1}{1\,000 + mM_1} = \frac{0{,}001\,mM_1}{1 + 0{,}001\,mM_1}. \tag{6a}$$

Pentru soluții foarte diluate se poate neglija la numitor 0,001 mM_1 și atunci

$$N_2 \approx 0{,}001\ m_0M_1, \tag{6b}$$

în care m_0 este molalitatea în soluții foarte diluate.

Într-un mod asemănător se găsește relația dintre fracția molară și molaritatea c, care a fost definită prin numărul de moli n_2 ai solvatului la 1 l soluție.

Volumul soluției este egal cu greutatea sa $n_1M_1+n_2M_2$, împărțită cu densitatea d:

$$V = \frac{n_1M_1 + n_2M_2}{d}\ [\text{cm}^3] = \frac{n_1M_1 + n_2M_2}{1\,000\,d}\ [\text{l}].$$

Molaritatea c va fi deci:

$$c = \frac{n_2}{\dfrac{n_1M_1 + n_2M_2}{1\,000\,d}} = \frac{1\,000\,dn_2}{n_1M_1 + n_2M_2}.$$

Împărțind numărătorul și numitorul cu $n_1 + n_2$, se obține

$$c = \frac{1\,000\,dN_2}{N_1M_1 + N_2M_2} = \frac{1\,000\,dN_2}{(1 - N_2)\,M_1 + N_2M_2},$$

de unde rezultă

$$N_2 = \frac{cM_1}{1\,000\,d - cM_2 + cM_1} = \frac{0{,}001\,cM_1}{d - 0{,}001\,cM_2 + 0{,}001\,cM_1}.$$

Pentru soluții foarte diluate se poate neglija la numitor 0,001 cM_1; deci

$$N_2 = \frac{0{,}001\,c_0M_1}{d_0} \tag{7}$$

unde c_0 este molaritatea în soluție de diluție infinită, iar d_0 — densitatea acestei soluții, adică a solventului pur.

Mărimi molar aparente ale componentelor. Proprietățile unei soluții sînt de fapt proprietățile componentelor în totalitatea lor; cunoașterea contribuției fiecărui component prezintă un mare interes în studiul soluțiilor. Proprietățile caracteristice ale

componentelor se pot defini prin cantități reale și sînt susceptibile de măsurători exacte.

Valoarea *aparentă* a unei proprietăți extensive a unui component al soluției este diferența dintre valorile corespunzătoare celorlalte componente în stare pură și în cantitățile în care se găsesc în soluție.

De exemplu, în cazul unei soluții binare, volumul molar aparent V_1 al componentului x_1 este

$$V_1 = \frac{V - n_2 V_2}{n_1}, \tag{8}$$

în care V este volumul întregii soluții, iar V_2 — volumul molecular al componentului x_2 (pur).

Pentru 1 g component x_1, mărimea specifică (vezi mai jos) corespunzătoare este

$$V_1 = (V - n_2 V_2)/m_1, \tag{9}$$

unde m_1 este greutatea, în grame, a componentului x_1.

Mărimile aparente sînt uneori foarte apropiate de mărimea corespunzătoare a componentului pur; astfel este cazul la volumul aparent al amestecurilor de hexan și octan în orice proporții. Din contră, volumul specific al sistemului $H_2O - H_2SO_4$ 95% este aproximativ jumătate din volumul apei pure; de asemenea, volumul specific al soluțiilor diluate ale anumitor săruri este negativ, adică volumul soluției este mai mic decît al apei pure pe care o conține.

În primul caz, volumul aparent este de fapt volumul ocupat de component în soluție; prin urmare, volumul total al soluției va fi egal cu suma volumelor înainte de amestecare:

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2. \tag{10}$$

În cazurile 2 și 3 această condiție nu este valabilă.

Dacă un component x_1 este adăugat la o cantitate infinit mare a unei soluții, variația produsă — pentru un gram de substanță x_1 adăugată — la o mărime extensivă oarecare a soluției întregi se numește *mărime parțial specifică*; dacă presupunem că această mărime este, de exemplu, volumul, rezultă

$$\bar{V}_1 = \partial V / \partial m_1, \tag{11}$$

în care V_1 este volumul parțial specific, V — volumul total, iar m_1 cantitatea de substanță.

Mărimile parțial molare ale componentelor au o importanță deosebită în interpretarea cantitativă a termodinamicii soluțiilor, unde au un rol identic cu al mărimilor molare în termodinamica substanțelor pure.

Mărimile parțial molare sînt mărimi parțial specifice definite pe bază molară. Fie, de exemplu, X o proprietate extensivă oarecare a unei soluții. *Mărimea parțial molară corespunzătoare* $\bar{X}_1$ *a unui component* x_1 *al soluției este variația proprietății* X, *într-o cantitate infinită de soluție, cînd se adaugă un mol de component* x_1, *celelalte variabile independente care determină starea soluției* (p, T, n_1, n_2...) *rămînînd constante:*

$$\bar{X}_1 = \Delta X / \Delta n_1 \tag{12}$$

în care ΔX este determinată de o schimbare finită Δn_1 în numărul total de moli al componentului x_1, care el însuși este infinit.

Se mai poate defini $\bar{X}$ ca schimbarea produsă în X pentru un mol de component adăugat, dacă adiția este infinitezimală, iar soluția o cantitate finită:

$$\bar{X}_1 = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2,n_3,\ldots} \tag{13}$$

în care paranteza arată că toate cantitățile celorlalte componente, precum și condi-

țiile care determină starea soluției (temperatura și presiunea) rămîn constante în timpul schimbării menționate.

Mărimile parțial molare, spre deosebire de mărimile molare ale substanțelor pure, nu se pot considera constante, deoarece variază mai mult sau mai puțin în funcție de compoziția amestecului. Mărimile parțial molare nu sînt deci o proprietate exclusivă a componentului respectiv, ci — afară de excepții — sînt condiționate de proprietățile întregii soluții, deși influența componentului respectiv este de obicei preponderentă. În unele cazuri, componentul are o importantă secundară; astfel, în soluțiile apoase ale electroliților tari (de exemplu $MgSO_4$) volumul parțial molar al electrolitului are valori negative, care nu se pot explica decît prin contracția apei (electrostricțiune), deoarece electrolitul dizolvat trebuie să păstreze în orice caz un volum pozitiv și finit.

Cînd sistemul are un număr foarte mare de componente nu se produce o variație apreciabilă a sistemului; dacă totuși se produce o mică variație a compoziției sistemului (temperatura și presiunea rămînînd constante), astfel încît numărul de moli ai fiecărui component să crească cu dn_1, dn_2, . . ., variația totală dX a funcției X la temperatură și presiune constante va fi

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_i} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_i} dn_2 + \ldots, \tag{14}$$

de unde rezultă

$$dX = \overline{X}_1 dn_1 + \overline{X}_2 dn_2 + \ldots + \overline{X}_i dn_i . \tag{15}$$

Mărimile parțial molare depind de compoziția soluției și, prin urmare, sînt determinate de rapoartele $n_1 : n_2 : n_3$ De aceea, dacă la presiune și temperatură constante compoziția soluției nu se modifică, atunci și mărimile parțial molare vor rămîne constante; deci, integrînd ecuația (15) la $\overline{X}_1$, $\overline{X}_2 \cdots, \overline{X}_i$ constant, ceea ce exprimă din punct de vedere practic că toate componentele se adaugă în proporție corespunzătoare raportului lor în soluția inițială, se obține relația

$$X = n_1\overline{X}_1 + n_2\overline{X}_2 + \cdots + n_i X_i \tag{16}$$

a cărei constantă de integrare este egală cu zero, deoarece pentru n_1, $n_2 \cdots = 0$, $X = 0$.

În cazul cînd mărimea extensivă este volumul soluției, se obține

$$V = n_1\overline{V}_1 + n_2\overline{V}_2 + \cdots + n_i\overline{V}_i,$$

asemănătoare cu relația (10), valabilă pentru soluții ideale.

Soluții ideale. Să considerăm o soluție, de exemplu un amestec de hexan și octan, în care mărimile aparente ale componentelor sînt virtual identice cu mărimile molar parțial molare și acestea la rîndul lor aproape identice cu mărimile molare corespunzătoare ale substanțelor pure; s-a arătat că, în acest caz, mărimile extensive sînt determinate complet de compoziția soluției și de mărimile molare ale substanțel pure. Astfel, în amestecul de hexan-octan, volumul specific al soluției este reprezentat în diagramă printr-o *linie dreaptă* care unește punctele corespunzătoare volumelor specifice ale componentelor pure. Prin urmare, volumul total al soluției se obține aditiv din cel al componentelor pure, conform relației (10):

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 + \cdots + n_i V_i .$$

În același mod, din capacitățile calorice ale componentelor se obține capacitatea calorică a amestecului, deoarece la amestecare nu are loc efect caloric, adică valoarea căldurii de amestecare sau dizolvare este nulă. Deci, căldurile parțiale ale componentelor din soluție sînt identice cu acelea ale substanțelor pure, ceea ce înseamnă că asupra componentului respectiv nu se exercită acțiuni specifice din partea celorlalte componente.

Soluțiile care se caracterizează prin lipsa de interacțiuni specifice între componente și la care sînt valabile relații de tipul ecuației (10) pentru toate componentele, în orice compoziție și pentru toate proprietățile, *sînt soluții ideale* sau *perfecte*. Trebuie să se observe însă că nici chiar la soluțiile ideale entropia și potențialul termodinamic nu sînt aditive în sensul relației (10).

Din punct de vedere molecular, soluția ideală trebuie privită ca o unitate în care forțele dintre molecule sînt aproape aceleași în soluție ca și în stare pură. Aceasta are loc în cazul în care moleculele din soluție au o structură chimică similară, precum și la gaze dacă moleculele sînt suficient de depărtate, astfel încît efectul total al interacțiunii să fie neglijabil oricare ar fi natura moleculelor.

Soluțiile ideale sau aproape ideale se obțin prin amestecare de elemente sau combinații izotope, de izomeri optici, izomeri de constituție (de exemplu *n-* și izobutan), de termeni succesivi ai unei serii omoloage (de exemplu hexan-octan, benzen-naftalină) etc. Nu fac parte din această categorie combinațiile anorganice obișnuite, polare, cum sînt acizii, bazele și sărurile, precum și soluțiile lor apoase, care prin proprietățile caracteristice ale componentelor se depărtează de la starea ideală.

Potențial chimic. Energia liberă parțial molară $\overline{G}_i$ a unui component x_i poartă denumirea de *potențial chimic* al componentului x_i; potențialul chimic al unui component x_1 va fi deci

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_1,n_2,n_3\ldots} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_1,n_2,n_3} - T\left(\frac{\partial S}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_1,n_2,n_3}$$

sau

$$\mu_1 = \overline{G}_1 = \overline{H}_1 - T\overline{S}_1, \tag{17}$$

în care $\overline{H}_1$ este entalpia parțial molară a lui x_1, iar $\overline{S}_1$ — entropia sa parțial molară.

Deoarece la echilibru (la p și T constante) variația energiei libere este zero, rezultă

$$\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots + \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i dn_i = 0. \tag{18}$$

Volumul parțial molar $\overline{V}_i$ al componentului x_i într-un amestec de gaze ideale, care nu reacționează între ele, este egal cu volumul său molar V_i în sistem, deoarece nu se modifică prin amestecare. Dacă p_i este presiunea parțială a componentului x_i, atunci

$$p_i \cdot \overline{V}_i = RT \text{ sau } \overline{V}_i = \frac{RT}{p_i}. \tag{19}$$

Dar volumul parțial molar V_i va fi legat de potențialul chimic, conform relațiilor (13) și (14), prin ecuația

$$\overline{V}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i}\right)_{T,n_1,n_2,\ldots} \tag{20}$$

Egalînd această relație cu (19), rezultă că pentru amestecul de gaze ideale

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i}\right)_{T,n_1,n_2,\ldots} = \frac{RT}{p_i}. \tag{21}$$

Integrînd ecuația (21) se obține

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i, \tag{22}$$

în care μ_i° este o constantă care depinde de natura gazului și de temperatura sis-

temului. Această constantă, după cum se vede, este egală cu potențialul chimic al componentului ideal, cînd presiunea parțială este egală cu unitatea.

Potențialele chimice sînt tot atît de importante la studiul soluțiilor sau al amestecurilor ca și energia liberă molară G_i la substanțele pure. Dacă, de exemplu, o substanță pură solidă este în echilibru cu o mare cantitate de soluție saturată, atunci la dizolvarea virtuală a unui mol de substanță, $\Delta G = 0$; însă, energia liberă a soluției a crescut cu $\overline{G}_1$, pe cînd energia liberă a substanței solide a scăzut cu G_1 (energia liberă molară), deci

$$\overline{G}_1 = G_1. \tag{23}$$

Prin urmare, *la sisteme eterogene în echilibru, potențialele chimice, respectiv energiile libere molare ale diferitelor faze, trebuie să fie egale între ele.*

Transformarea unui sistem la temperatură și presiune constante este datorită unei diferențe de potențiale chimice; este evident că diferența potențialelor chimice ale componentelor sistemului, în stările finală și inițială, reprezintă variația energiei libere a procesului; deci

$$\Delta G = \underset{\text{final}}{\Sigma \mu_i} - \underset{\text{inițial}}{\Sigma \mu_j}. \tag{24}$$

Conform semnificației termodinamice, această variație de energie liberă este egală și de semn contrar cu lucrul util maxim (în procese reversibile izoterm-izobare); deci

$$\Delta G = -\tau_m. \tag{25}$$

Variația potențialului chimic cu temperatura. Această variație se poate deduce derivînd relația (17) în raport cu temperatura:

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_1}{\partial T}\right)_{p,n_2,n_3} = \left(\frac{\partial \overline{H}_1}{\partial T}\right)_{p,n_2n_3} - \overline{S}_1 - T\left(\frac{\partial \overline{S}_1}{\partial T}\right)_{p,n_2n_3}. \tag{26}$$

Se știe că $\left(\frac{\partial \overline{H}_1}{\partial T}\right)_{p,n}$ este egal cu căldura parțial molară la presiune constantă $\overline{C}_{p1}$, iar $\left(\frac{\partial \overline{S}_1}{\partial T}\right)_{p,n}$ este egal cu $\frac{\overline{C}_{p1}}{T}$. Introducînd aceste valori în ecuația (26), se obține

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_1}{\partial T}\right)_{p,n_2,n_3} = \overline{C}_{p1} - \overline{S}_1 - T\,\frac{\overline{C}_{p_1}}{T} = -\overline{S}_1. \tag{27}$$

Pe de altă parte, din relația (17) rezultă

$$-\overline{S}_1 = \frac{\overline{G}_1 - \overline{H}_1}{T}. \tag{28}$$

Combinînd relațiile (28) și (27) se obține

$$\overline{G}_1 = \overline{H}_1 + T\left(\frac{\partial \overline{G}_1}{\partial T}\right)_{p,n_2,n_3}. \tag{29}$$

Relația este evident valabilă și pentru mărimea extensivă G; deci

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}. \tag{30}$$

Această relație importantă, care dă variația energiei libere în funcție de temperatură, este de fapt relația Gibbs-Helmholtz, de importanță deosebită în studiul termodinamic al elementelor galvanice.

B. ACTIVITATEA SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI

Coeficientul de activitate. Dacă un sistem ideal (lichid sau amestec de lichide pure) este în echilibru cu vaporii săi, atunci conform relației (23) potențialul chimic al fiecărui component din lichid trebuie să fie egal cu potențialul chimic al vaporilor săi cu care este în echilibru. În acest caz, potențialul chimic al componentului x_i din soluție se poate scrie sub aceeași formă ca și relația (22), în care p_i este presiunea parțială a componentului i în amestecul de gaze ideale, în echilibru cu soluția.

Pentru cazul cînd vaporii nu se comportă ca gaze ideale, presiunea parțială trebuie înlocuită cu *fugacitatea* φ (v. în cap. III, B, Noțiunea de activitate):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \varphi_i . \tag{31}$$

Conform legii lui Raoult, presiunea parțială a vaporilor unui component al soluției ideale este proporțională cu fracția sa molară N_i din soluție; prin urmare, potențialul chimic al componentului i în faza lichidă va fi

$$\mu_i = \mu_p^\circ + RT \ln p_i = \mu_N^\circ + RT \ln N_i , \tag{32}$$

în care μ_N°, diferit de μ_p°, nu depinde de compoziția soluției, dar depinde de temperatură și de presiune, deoarece raportul dintre presiunea vaporilor și fracția molară depinde de presiunea și temperatura sistemului.

Într-o soluție neideală, ca de exemplu în majoritatea soluțiilor de electroliți, relația (32) trebuie corectată, pentru a corespunde cu starea ideală, astfel:

$$\mu_i = \mu_N^\circ + RT \ln f_i N_i , \tag{33}$$

în care f_i este *coeficientul de activitate* al componentului i în soluția de compoziție dată. Produsul dintre coeficientul de activitate și fracția molară a componentului reprezintă *activitatea* sa în soluție (v. cap. III, B, Noțiunea de activitate); deci

$$a = f_i N_i . \tag{34}$$

În acest caz, relația (33) devine

$$\mu_i = \mu_N^\circ + RT \ln a . \tag{35}$$

Din compararea relațiilor (32) și (35) se poate observa că în cazul soluțiilor ideale coeficientul de activitate f_i este egal cu unitatea.

După cum rezultă din relația (34), coeficientul de activitate $f_i = \frac{a}{N_i}$ reprezintă măsura abaterii componentului de la starea ideală[1]).

[1]) Coeficientul de activitate este numit și *grad de disociere termodinamic*, pentru că în soluția unui electrolit reprezintă partea activă a ionilor, ceea ce corespunde gradului de disociere aparent.

În relația (35), μ_i reprezintă potențialul chimic al componentului *i* într-o stare oarecare (compoziție, presiune și temperatură) care corespunde activității a_i; μ_i° este potențialul chimic într-o stare anumită, denumită *stare standard,* care se poate alege arbitrar însă la aceeași temperatură cu μ_i, la compoziție și presiune arbitrară, însă alese convenabil, și în care activitatea este egală cu unitatea.

În afară de aceasta, proprietățile termodinamice ale componentului, cum sînt volumul molecular, capacitatea calorică etc., trebuie să coincidă cu acelea ale unei soluții ideale. De aceea, starea standard se alege după necesitate, specificînd alegerea făcută. Astfel, pentru un sistem compus dintr-un solvent (1) și o substanță dizolvată (2), potențialele separate vor fi

$$\mu_1 = \mu^\circ_{N\,(1)} + RT\ln f_1 N_1 . \tag{36}$$

$$\mu_2 = \mu^\circ_{N\,(2)} + RT\ln f_2 N_2 . \tag{37}$$

Se știe că o soluție este cu atît mai apropiată de starea ideală, cu cît este mai diluată; prin urmare, f_2 tinde către unitate cînd N_2 tinde către zero, iar f_1 tinde către unitate cînd N_1 tinde către unitate (solvent pur).

Prin urmare, din relația (36) rezultă că $\mu^\circ_{N\,(1)}$ este potențialul chimic al solventului pur și deci are o mărime constantă la o presiune și temperatură dată; de aceea, pentru un solvent se alege drept stare standard solventul pur la presiunea de o atmosferă.

Din relația (37) rezultă că pentru substanța dizolvată starea standard se va alege astfel încît în soluție infinit diluată $a_2 = N_2$.

Formele coeficientului de activitate. Relațiile de mai sus sînt foarte adecvate pentru definirea activității substanțelor lichide dizolvate; pentru substanțele solide dizolvate și, în special, pentru electroliți, corespund mai bine alte relații, modificate. Într-o soluție foarte diluată fracția molară *N* este proporțională atît cu concentrația (molaritatea) *c*, cît și cu molalitatea *m*; prin urmare, pentru soluțiile foarte diluate, care sînt foarte apropiate de starea ideală, relația (37) se poate scrie sub formele:

$$\mu = \mu^\circ_N + RT\ln N \tag{38 a}$$

$$\mu = \mu^\circ_c + RT\ln c \tag{38 b}$$

$$\mu = \mu^\circ_m + RT\ln m \tag{38 c}$$

în care μ°_N, μ°_c, μ°_m — potențialele chimice în stare standard sînt constante a căror legătură reciprocă depinde de coeficienții de proporționalitate prin care *N*, *c* și *m* sînt legați între ei în soluții diluate. În cazul soluțiilor de concentrație finită, neideale, în locul concentrațiilor trebuie introduse activitățile respective:

$$\mu = \mu^\circ_N + RT\ln f_N N = \mu^\circ_N + RT\ln a_N \tag{39 a}$$

$$\mu = \mu^\circ_c + RT\ln f_c c = \mu^\circ_c + RT\ln a_c \tag{39 b}$$

$$\mu = \mu^\circ_m + RT\ln f_m m = \mu^\circ_m + RT\ln a_m \tag{39 c}$$

Relațiile (39) arată că activitatea componentului în soluție poate fi exprimată numai prin raportul a două potențiale chimice μ și μ°; de aceea, ca stare standard a fiecărui component se ia compoziția la care activitatea este în mod convențional egală cu unitatea. Urmează că, la starea standard, potențialul chimic μ este egal cu valoarea standard corespunzătoare μ°. Desigur, starea standard aleasă va diferi după forma relației (39) folosite. La diluție infinită (stare ideală) cei trei coeficienți sînt egali cu unitatea. La concentrații finite diferă însă de unitate și nici nu mai sînt egali între ei.

Ținînd seamă că în soluții foarte diluate fracția molară N_0, concentrația molară c_0 și molalitatea m_0 sînt proporționale (v. relațiile 6 b și 7), rezultă că $\mu - \mu^\circ$ este egal cu

$$RT \ln \frac{Nf_N}{N_0} = RT \ln \frac{cf_c}{c_0} = RT \ln \frac{mf_m}{m_0}, \qquad (40)$$

de unde reiese

$$\frac{Nf_N}{N_0} = \frac{cf_c}{c_0} = \frac{mf_m}{m_0}.$$

Prin urmare, relația între coeficienții de activitate, ținînd seamă și de relațiile (6 b) și (7), va fi

$$f_N = f_c \frac{d - 0{,}001\, cM_2 + 0{,}001\, cM_1}{d} = f_m\,(1 + 0{,}001\; mM_1). \qquad (41)$$

Aceste relații se aplică în cazul cînd substanța dizolvată constă numai din molecule; în cazul electroliților se folosesc coeficienții medii de activitate (v. mai departe) și în acest caz în termenii $0{,}001\, cM_1$ și $0{,}001\, mM_1$ trebuie să se introducă și numărul ionilor ν rezultați prin disocierea unei molecule de electrolit; relația (41) devine

$$f_N = f_c \frac{d - 0{,}001\, cM_2 + 0{,}001\, \nu cM_1}{d} = f_m\,(1 + 0{,}001\; \nu mM_1). \qquad (42)$$

Coeficienții f_N se numesc *coeficienți rațional de activitate*, deoarece reflectă direct gradul de deviere al soluției de la proprietățile ideale; totuși, ei sînt puțin utilizați în studiul electroliților, unde se folosesc coeficienții f_c și f_m, care sînt numiți *coeficienți practici de activitate*. Coeficienții f_c, care se notează cu indicele a (f_a) sau cu indicele i (f_i), se folosesc, de obicei, pentru exprimarea activității ionilor izolați, la studiul echilibrelor în electroliți; astfel, activitatea unui ion de tipul i va fi $a_i = f_i c_i$, unde c_i este concentrația reală a ionilor. Coeficienții f_m se mai notează cu γ și sînt numiți *coeficienți stoechiometrici de activitate*.

Activitatea electroliților; coeficient mediu de activitate. Cînd substanța dizolvată este un electrolit, ca stări standard ale ionilor se aleg soluții în care activitatea să fie egală cu unitatea; proprietățile termodinamice ale acestor soluții, ipotetic ideale, coincid cu proprietățile unei soluții reale la diluție infinită. La această diluție, deci, activitatea ionului devine egală cu concentrația.

Starea standard a părții nedisociate se alege astfel încît potențialul său chimic să fie egal cu suma potențialelor chimice ale ionilor în stare standard.

Fie, de exemplu, electrolitul $C_{\nu_+}A_{\nu_-}$ disociat conform schemei

$$C_{\nu_+}A_{\nu_-} \rightleftarrows \nu_+ C^+ + \nu_- A^-$$

în ν_+ cationi și ν_- anioni.

Potențialele chimice ale acestor ioni vor fi respectiv:

$$\mu_{C^+} = \mu_+^\circ + RT \ln a_+ \tag{43 a}$$

și

$$\mu_{A^-} = \mu_-^\circ + RT \ln a_- \tag{43 b}$$

în care a_+ și a_- sînt activitățile cationilor și anionilor. Potențialul chimic standard al părții nedisociate μ_2° va fi, conform definiției de mai sus,

$$\mu_2^\circ = \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ . \tag{44}$$

La echilibru, pentru o variație mică (virtuală) a stării sistemului, la temperatură și presiune constantă, variația energiei libere este nulă:

$$\Delta G = (\nu_+ \mu_{C^+} + \nu_- \mu_{A^-}) - \mu_2 = 0 ,$$

de unde rezultă

$$\nu_+ (\mu_{C^+}^\circ + RT \ln a_+) + \nu_- (\mu_{A^-}^\circ + RT \ln a_-) = \mu_2^\circ + RT \ln a_2 \tag{45}$$

în care a_2 este activitatea părții nedisociate din electrolit. Ținînd seamă de relația (44), din relația (45) se obține

$$\nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_- = RT \ln a_2 ,$$

de unde

$$a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = a_2 . \tag{46}$$

În soluție de diluție finită a_+ și a_- diferă, în general, între ele; totuși, se poate defini o *activitate medie* a ionilor prin relația:

$$a_\pm = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \tag{47}$$

în care ν este numărul de ioni care se formează la disocierea unei molecule, adică $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Conform relației (46), relația (47) se mai poate scrie

$$a_\pm = a_2^{1/\nu} \text{ sau } a_2 = a_\pm^\nu . \tag{48}$$

Scriind activitatea ionilor în funcție de produsul dintre coeficientul de activitate și concentrație (molalitate), rezultă

$$a_+ = \gamma_+ m_+ \text{ și } a_- = \gamma_- m_- ,$$

de unde

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{m_+} \text{ și } \gamma_- = \frac{a_-}{m_-} . \tag{49}$$

Analog cu relația (47) se poate defini un *coeficient mediu de activitate* al ionilor:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} \tag{50}$$

și introducînd valorile din relațiile (49) se obține

$$\gamma_{\pm} = \left(\frac{a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}}}{m_{+}^{\nu_{+}} \cdot m_{-}^{\nu_{-}}}\right)^{1/\nu} . \tag{51}$$

Ținînd seamă că $m_{+} = \nu_{-} m$ și $m_{-} = \nu_{-} m$, unde m este molalitatea electrolitului, relația (51) se poate pune sub forma

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m \left(\nu_{+}^{\nu_{+}} \cdot \nu_{-}^{\nu_{-}}\right)^{1/\nu}} . \tag{52}$$

De asemenea se poate defini o *molalitate medie* a ionilor prin relația

$$m_{\pm} = (m_{+}^{\nu_{+}} \cdot m_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} = m\,(\nu_{+}^{\nu_{+}} \cdot \nu_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}$$

și prin urmare relația (52) devine

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} . \tag{53}$$

Se pot obține relații analoge și pentru ceilalți coeficienți de activitate.

Valoarea coeficienților de activitate. Legătura care există, după cum s-a arătat mai sus, între coeficientul de activitate și activitate pe de o parte, și energia liberă și potențialele chimice ale solventului pe de altă parte, constituie o cale de calcul al activității, care va fi discutată mai departe. În afară de aceasta, există și o serie de metode experimentale pentru determinarea variației energiilor libere, necesare în calculul activităților. Metodele de determinare a coeficienților de activitate se bazează pe variația presiunii de vapori, a punctului de solidificare, a produsului de solubilitate și pe măsurători de forțe electromotoare (ultimele două metode vor fi descrise mai departe). Valorile determinate prin diferite metode concordă foarte bine între ele, ceea ce dovedește că pot fi considerate sigure.

În tabela 12 se dau *coeficienții medii de activitate* pentru o serie de electroliți cu tipuri de valență diferite, în soluții apoase, la diferite concentrații (molalități), la 25°C. După cum se poate observa din valorile indicate în această tabelă, coeficienții de activitate pot să se depărteze apreciabil de unitate. O dată cu micșorarea diluției, coeficienții scad totdeauna, însă în multe cazuri trec printr-un minim și apoi încep să crească cînd concentrația crește apreciabil (fig. 16). Adeseori, la concentrații mari, coeficienții medii de activitate sînt mai mari decît unitatea, deoarece activitatea medie a electrolitului este de fapt mai mare decît concentrația; abaterile care se observă la concentrații mari față de starea ideală sînt inverse celor observate la concentrații mici.

Tabela 12

Coeficienții medii de activitate pentru cîțiva electroliți cu tipuri de valență diferite, la 25°C

Electrolitul	Concentrația										
	0,001 m	0,005 m	0,01 m	0,05 m	0,1 m	0,2 m	0,5 m	1,00 m	1,50 m	2,00 m	3,00 m
HCl	0,996	0,930	0,906	0,833	0,798	0,768	0,769	0,811	0,898	1,011	1,31
NaCl	0,966	0,928	0,903	0,821	0,778	0,732	0,679	0,656	0,655	0,670	0,719
KCl	0,966	0,927	0,902	0,816	0,770	0,719	0,652	0,607	0,586	0,577	0,572
HBr	—	0,930	0,906	0,838	0,805	0,782	0,790	0,871	—	—	—
NaOH	—	—	0,899	0,805	0,759	0,719	0,681	0,667	0,671	0,685	—
$CaCl_2$	0,888	0,789	0,732	0,584	0,524	0,491	0,510	0,725	—	1,554	3,384
$ZnCl_2$	0,881	0,767	0,708	0,556	0,502	0,448	0,376	0,325	0,290	—	—
H_2SO_4	—	0,643	0,545	0,341	0,266	0,210	0,155	0,131	—	0,125	0,142
$ZnSO_4$	0,734	0,477	0,387	0,202	0,148	0,104	0,063	0,044	0,037	0,035	0,041
$LaCl_3$	0,853	0,716	0,637	0,417	0,356	0,298	0,303	0,387	0,585	0,954	—
$In_2(SO_4)_3$	—	0,16	0,11	0,035	0,025	0,021	0,014	—	—	—	—
$AgNO_3$	—	—	0,902	0,788	0,723	0,655	0,526	0,396	—	—	—
$CuSO_4$	—	—	0,404	0,216	0,158	0,110	0,067	—	—	—	—

Se mai poate observa că electroliții care au ioni cu același tip de valență (clorura de sodiu, clorura de potasiu, precum și clorurile metalelor bivalente) au aproape aceiași coeficienți de activitate, în soluții de concentrații egale.

Abaterea de la comportarea ideală este cu atît mai accentuată, cu cît produsul dintre valențele ionilor care compun electrolitul este mai mare; prin urmare, acțiunea electrostatică interionică este funcție și de numărul sarcinilor ionului.

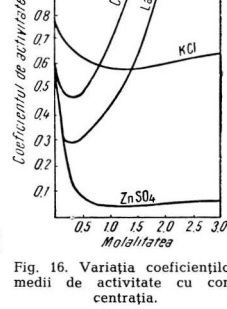


Fig. 16. Variația coeficienților medii de activitate cu concentrația.

Tăria ionică. Noțiunea de activitate este strîns legată de o altă noțiune de dată mai recentă (1922), numită *tărie* sau *forță ionică*, a cărei importanță este fundamentală în teoria electroliților. Tăria ionică, care se notează cu simbolul μ sau I, reprezintă o adevărată măsură a intensității cîmpului electric care există în soluția unui electrolit. Ea este egală cu semisuma termenilor obținuți prin înmulțirea concentrației (molaritatea sau molalitatea) fiecărui ion al soluției cu pătratul valenței. Dacă se notează molalitățile ionilor din soluție cu $m_1, m_2, \ldots, m_n$ și valențele respective ale ionilor cu $z_1, z_2, \ldots, z_n$ rezultă

$$\mu = \frac{1}{2}\left[m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \ldots + m_n z_n^2\right] = \frac{1}{2}\sum m z^2 . \qquad (54)$$

Pentru o soluție 0,01 m de KCl se obține

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}01\, z_{K}^{2} + 0{,}01\, z_{Cl}^{2}) = \frac{1}{2}(0{,}01 + 0{,}01) = 0{,}01 .$$

Pentru o soluție 0,01 m de $BaCl_2$ rezultă

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}01\, z_{Ba}^{2} + 2 \cdot 0{,}01\, z_{Cl}^{2}) = \frac{1}{2}(0{,}01 \cdot 4 + 0{,}02 \cdot 1) = 0{,}03 .$$

Pentru o soluție 0,01 m de $AlCl_3$ se găsește

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}01\, z_{Al}^{2} + 3 \cdot 0{,}01\, z_{Cl}^{2}) = \frac{1}{2}(0{,}01 \cdot 9 + 0{,}03 \cdot 1) = 0{,}06 .$$

În calcul se folosește concentrația ionică reală; pentru electroliții slabi, concentrația reală este produsul dintre concentrația (molalitatea) analitică și gradul de disociere.

Cînd soluția conține numai ioni monovalenți, tăria ionică este egală chiar cu conținutul lor molar în soluție.

Lewis și Randall au introdus noțiunea de tărie ionică, pentru a caracteriza dependența coeficientului de activitate, de concentrație, în special în prezența electroliților străini. Deși inițial această noțiune a fost legată de considerații empirice, în prezent se știe că are un rol esențial în teoria electroliților. Debye și Hückel (v. mai departe) au stabilit că valoarea tăriei ionice face parte din expresia care dă grosimea norului ionic. Se va vedea de asemenea că tăria ionică joacă un rol important și în studiul coeficienților de activitate.

Lewis și Randall au stabilit pe cale empirică următoarea lege a tăriei ionice, care se poate demonstra și pe considerente teoretice: *Coeficientul de activitate γ al unui electrolit dat în soluție depinde numai de tăria ionică; la o valoare constantă a tăriei ionice, γ rămîne constant, indiferent de natura celorlalți electroliți prezenți în soluție.* În soluțiile apoase această regulă se aplică aproximativ bine pînă la $\mu = 0{,}02$.

Prin urmare, dacă se menține constantă tăria ionică a unei soluții, adăugînd, de exemplu, săruri neutre, coeficienții de activitate ai ionilor rămîn constanți; în aceste condiții constanta clasică de disociere K_d va rămîne constantă, cu toate că nu este egală cu constanta adevărată de disociere K_d^*.

Constanta de echilibru și variația energiei libere. Să considerăm un amestec omogen de compoziție oarecare (gazos, lichid, solid), la temperatură și presiune constante, în care are loc reacția reversibilă

$$lL + mM + \ldots \rightleftarrows qQ + rR + \ldots$$

Să considerăm că reacția de mai sus decurge într-o cantitate atît de mare de soluție, încît se poate neglija variația compoziției; în acest caz variația energiei libere a sistemului la presiune constantă va fi

$$\Delta G = (q\mu_Q + r\mu_R + \ldots) - (l\mu_L + m\mu_M + \ldots) \qquad (55)$$

unde μ reprezintă potențialul chimic).

Dacă se admite că reacția de mai sus are loc la starea standard,

$$\Delta G^\circ = (q\mu_Q^\circ + r\mu_R^\circ + \ldots) - (l\mu_L^\circ + m\mu_M^\circ + \ldots). \tag{56}$$

Însă activitățile fiecărui component, ținînd seamă de relațiile (38), sînt de forma

$$(\mu_L - \mu_L^\circ) = RT \ln a_L,$$

Scăzînd relația (56) din (55) rezultă:

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln \frac{a_Q^q \cdot a_R^r \cdots}{a_L^l \cdot a_M^m \cdots}. \tag{57}$$

În cazul cînd sistemul a atins echilibrul chimic la p și T constante, variația energiei libere este nulă și atunci

$$-\Delta G^\circ = RT \ln \left[\frac{a_Q^q \cdot a_R^r \cdots}{a_L^l \cdot a_M^m \cdots} \right]_{\text{echilibru}}. \tag{58}$$

Variația energiei libere în starea standard are o valoare definită și constantă, la fiecare temperatură, pentru o anumită stare standard admisă. Expresia

$$\frac{a_Q^q \cdot a_R^r \cdots}{a_L^l \cdot a_M^m \cdots} = K \tag{59}$$

definește constanta de echilibru.

Din relațiile (58) și (59) rezultă

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \tag{60}$$

și înlocuind în relația (57) se obține

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_Q^q \cdot a_R^r \cdots}{a_L^l \cdot a_M^m \cdots} - RT \ln K, \tag{61}$$

relație care permite calculul energiei libere, respectiv al lucrului maxim, știind că $\tau_m = -\Delta G$. Ecuația (61) reprezintă *izoterma de reacție a lui van't Hoff.*

Derivînd ecuația (61) în raport cu temperatura (la presiune constantă) se ajunge final la *izocora de reacție a lui van't Hoff:*

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2},$$

utilizată în cap. III (pag. 64) la studiul variației constantei de disociere $K_{d,\,H_2O}$ cu temperatura.

Constanta de disociere și activitatea. Fie electrolitul binar AC disociat în soluție:

$$AC \rightleftarrows C^+ + A^-$$

La echilibru (la p și T constante):

$$\frac{a_{C^+} \cdot a_{A^-}}{a_{AC}} = K_d^* \tag{62}$$

în care a_{C^+}, a_{A^-} și a_{AC} sînt activitățile respective, iar K_d^* — constanta adevărată de disociere.

Prin definiție însă $a_{C^+} = c_{C^+} \cdot f_{C^+}$; $a_{A^-} = c_{A^-} \cdot f_{A^-}$ și $a_{AC} = c_{AC} \cdot f_{AC}$; înlocuind în relația (62) rezultă

$$\frac{c_{C^+} \cdot c_{A^-}}{c_{AC}} \cdot \frac{f_{C^+} \cdot f_{A^-}}{f_{AC}} = K_d^*. \tag{62a}$$

Dar $\frac{c_{C^+} \cdot c_{A^-}}{c_{AC}} = K_d$ este constanta clasică de disociere a lui Ostwald sau constanta aparentă de disociere [cap. III ecuația (2), pag. 59]. Înlocuind în relația (62 *a*) rezultă

$$K_d \cdot \frac{f_{C^+} \cdot f_{A^-}}{f_{AC}} = K_d^* \tag{63}$$

sau

$$\frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)} \cdot \frac{f_{C^+} \cdot f_{A^-}}{f_{AC}} = K_d^*. \tag{64}$$

În soluții destul de diluate, coeficienții de activitate sînt aproximativ egali cu unitatea și atunci $K_d = K_d^*$ sau $\frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)} = K_d$, care este forma clasică a legii diluției.

Cînd tăria ionică a soluției nu este prea mare, coeficientul de activitate al moleculelor nedisociate se deosebește puțin de unitate și relația (63) devine

$$K_d (f_{C^+} \cdot f_{A^-}) = K_d^*. \tag{65}$$

Dacă soluția este suficient de diluată, astfel încît să se poată aplica legea Debye-Hückel, și dacă se admite pentru simplificare că ionii C^+ și A^- sînt monovalenți, se obține (v. Legea limită Debye-Hückel, pag. 96):

$$\lg f_{C^+} = \lg f_{A^-} = -A\sqrt{\alpha c}, \tag{66}$$

deoarece tăria ionică este egală cu $^1/_2$ $(\alpha c \cdot 1^2 + \alpha c \cdot 1^2) = \alpha c$. Logaritmînd ecuația (65) și substituind în ea valorile $\lg f_{C^+}$ și $\lg f_{A^-}$ din ecuația (66), rezultă

$$\lg K_d^* = \lg K_d - 2A\sqrt{\alpha c}. \tag{67}$$

Dacă se reprezintă valorile lui $\lg K_d^*$, la diferite concentrații, sub formă de funcții de $\sqrt{\alpha c}$, trebuie să se obțină o linie dreaptă cu panta

2A. În cazul unei soluții apoase valoarea lui $A = 0{,}509$ la 25°C, și, prin urmare, panta dreptei trebuie să fie 1,018.

Pentru verificarea ecuației (67) trebuie să se cunoască gradul de disociere al electrolitului AC la diferite concentrații.

C. TEORIA ATRACȚIILOR INTERIONICE ÎN SOLUȚII

Intuitiv este logic să se presupună că existența sarcinilor ionilor creează între aceștia atracții electrostatice care trebuie să fie cu atît mai intense, cu cît distanța medie între ioni este mai mică, adică cu cît concentrația este mai mare. Se înțelege astfel că proprietățile ionilor pot fi modificate prin variațiile de concentrație, deși disociația electrolitului este totală. În cap. III, B (Electroliții tari) s-au expus amănunțit argumentele care confirmă calitativ influența atracțiilor interionice asupra disociației electrolitice, precum și încercarea lui Milner de a stabili relații cantitative între atracțiile interionice și proprietățile soluțiilor de electroliți; teoria lui Milner (1912), care se bazează pe un calcul matematic foarte complicat, nu a putut găsi o relație cantitativă între atracțiile interionice și conductibilitatea electrolitică. Au fost propuse apoi și alte teorii, dintre care numai teoria Debye-Hückel a fost unanim admisă.

Teoria Debye-Hückel. Debye și Hückel (1923), pornind în esență de la principii apropiate de acelea ale lui Milner, au stabilit printr-un calcul termodinamic relațiile dintre atracțiile interionice și activitatea soluției. Calculul lor se bazează pe următoarele ipoteze:

— acțiunile interionice sînt datorite numai forțelor coulombiene; celelalte acțiuni intermoleculare sînt neglijate;

— constanta dielectrică a solventului este constanta solventului pur; schimbările produse de sarea dizolvată nu sînt luate în considerare;

— ionii sînt considerați ca sarcini punctiforme, nepolarizabile, cu cîmp sferic simetric;

— potențialul de atracție, datorit acțiunilor interionice, este considerat mai mic decît energia agitației termice;

— electroliții tari sînt considerați complet disociați la toate concentrațiile[1]).

Atmosfera ionică. Ideea fundamentală a lui Debye-Hückel constă în următoarele: Ca urmare a atracției și respingerii între ioni, în mediu se vor găsi în jurul unui ion mai mulți ioni de semn contrar decît ioni de același semn; prin urmare, se admite în jurul unui ion o *atmosferă ionică* sau un *nor ionic*, a cărui sarcină mijlocie este de semn opus sarcinii ionului considerat. Fiecare ion din atmosfera ionică poate fi considerat la rîndul său ca un ion central avînd norul său

[1]) Această condiție nu trebuie considerată ca absolută, deoarece ar însemna că energia de disociere tinde către infinit; este suficient să se admită că gradul de disociere este foarte apropiat de unitate, ceea ce nu poate influența proprietățile soluției. Pentru a nu complica calculele se poate considera deci, fără a face o abatere apreciabilă, că electroliții tari sînt practic complet disociați.

ionic; dacă aranjarea ionilor în soluție s-ar datori numai forțelor coulombiene, rezultă că pînă la sfîrșit ar exista și în soluție o aranjare regulată, rigidă, în rețea, ca și în cristale. Însă, orice regularitate în distribuția spațială a ionilor este împiedicată de vibrațiile termice ale ionilor, a căror intensitate crește o dată cu ridicarea temperaturii.

Acumularea ionilor de semn contrar, cu formarea atmosferei ionice, care ajunge la densitate maximă în apropierea ionului dat, pentru ca apoi să descrească cu cît se depărtează de ion, *are un sens statistic* și trebuie să fie considerată ca expresia unei valori statistice medii. Pentru fiecare ion dat, o imagine analogă va exprima repartizarea ionilor de semn contrar în jurul său, prin repartizarea distanțelor medii în timp.

Prin urmare, interacțiunea electrostatică între ionii unui electrolit tare conduce la repartizarea lor în soluție; în jurul fiecărui ion are loc o acumulare relativă a ionilor de semn contrar. Din contră, ionii încărcați cu sarcini de același semn sînt eliminați din zona mediului înconjurător, apropiat de ionul dat.

Aplicarea calitativă a acestei reprezentări nu ar avea nici un interes practic; din contră, calculul repartiției ionilor de semn contrar în jurul unui ion arbitrar luat are o foarte mare importanță; această repartizare depinde de influența cîmpului electric al ionului asupra repartizării spațiale a altor ioni și poate fi rezolvată cu ajutorul legii lui Boltzmann asupra *echipartiției particulelor într-un cîmp cu energie potențială variabilă*, lege cunoscută sub numele de *teorema e a lui Boltzmann*[1]).

Principiul teoriei Debye-Hückel. În soluțiile concentrate ionii sînt supuși acțiunilor electrostatice; cînd o astfel de soluție se diluează, pe lîngă lucrul de diluție pur osmotic mai există și un lucru intern datorit atracțiilor electrostatice care se opun la separarea ionilor unii de alții. Dacă soluția salină este diluată la un volum foarte mare, ionii sînt separați de distanțe atît de mari, încît atracțiile electrostatice devin neglijabile, atmosfera ionică dispare, iar distribuția ionilor nu mai este regulată și, în acest caz, se pot aplica soluției de electrolit legile soluțiilor ideale.

---

[1]) Legea statistică a lui Boltzmann arată că *raportul densităților particulelor în două puncte ale spațiului cu potențiale diferite este egal cu un factor Boltzmann, în al cărui exponent figurează diferența energiilor potențiale.* Dacă ψ_1 este energia potențială într-un punct al spațiului în care densitatea particulelor este ρ_1 și ψ_2 energia potențială într-un alt punct în care densitatea particulelor este ρ_2, atunci

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{e^{-\psi_1/kT}}{e^{-\psi_2/kT}} = e^{-(\psi_1-\psi_2)/kT} = e^{-\psi/kT}, \qquad (68)$$

în care $\psi = \psi_1 - \psi_2$, iar k — constanta lui Boltzmann, egală cu R/N.

Practic, această reprezentare se poate defini prin expresia lucrului de trecere a substanței din prima zonă în a doua zonă a spațiului studiat.

Relația (68) arată și influența temperaturii asupra repartiției substanței în spațiul de sub influența cîmpului.

Legea lui Boltzmann este folosită în electrochimie la discutarea problemelor de echilibru electrostatic.

Dacă se va calcula lucrul electric cheltuit în această destindere izotermă, se va putea evalua variația energiei libere cînd se trece de la starea reală la starea ideală, adică se poate determina abaterea pe care o prezintă soluția față de legile soluțiilor ideale. (S-a arătat că de fapt această abatere este reprezentată chiar prin coeficientul de activitate.)

În adevăr, se cunoaște din relația (24) că variația energiei libere a unui component care trece de la concentrația c_1 (cu activitatea a_1) la o stare de concentrație c_2 (cu activitatea a_2) este egală cu diferența potențialelor chimice ale componentului în cele două stări; se poate deci scrie:

$$\Delta G = \mu_2 - \mu_1 = \mu^\circ + RT \ln a_2 - (\mu^\circ + RT \ln a_1),$$

în care μ°, potențialul standard, este identic pentru ambele stări. Rezultă

$$\Delta G = RT \ln a_2 - RT \ln a_1 = RT \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

Dacă se consideră în acest sistem $a_1 = 1$, rămîne:

$$\Delta G = RT \ln a_2 = RT \ln c_2 f_2 = RT \ln c_2 + RT \ln f_2. \qquad (69)$$

Într-o soluție ideală $f_2 = 1$ și deci $\ln f_2 = 0$. Prin urmare, termenul $RT \ln f_2$ pune în evidență abaterea pe care o prezintă soluția reală în raport cu o soluție ideală. Dacă se presupune că această abatere este datorită numai forțelor electrostatice (cum s-a și admis în punctele de bază ale teoriei), $\ln f_2$ poate fi calculat plecînd de la lucrul electric W, necesar pentru a trece de la soluția ideală la soluția reală, adică lucrul electric necesar pentru a încărca ionii. Pentru aceasta este necesară cunoașterea potențialului mediu al unui ion, datorit prezenței atmosferei ionilor pozitivi și negativi care înconjoară ionul considerat.

Potențialul atmosferei ionice. Să ne imaginăm un ion pozitiv (de exemplu, într-o soluție de KCl) și un element de volum dV la capătul razei vectoare r și să presupunem că distanța r nu este mai mare decît 100 ori diametrul ionului (fig. 17). Ca rezultat al mișcării termice a ionilor, în elementul de volum dV se va găsi un exces de ioni pozitivi și negativi; dacă se ia valoarea medie a densității sarcinii în acest element de volum, într-un interval de timp oarecare, atunci ca efect al atracției electrostatice datorită sarcinii pozitive, această densitate va fi negativă. Cu alte cuvinte, probabilitatea ca în spațiul ce înconjoară ionul să se găsească ioni de semn contrar este mai mare decît probabilitatea de a se găsi ioni de același semn; prin urmare, se

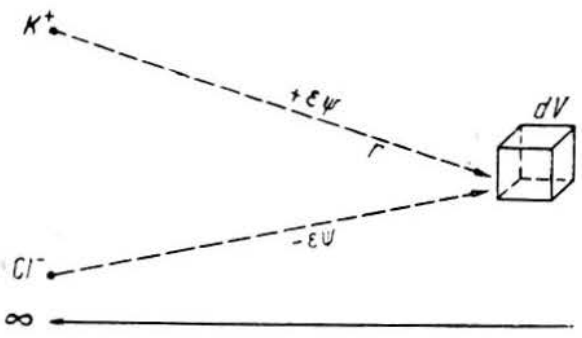


Fig. 17. Distribuția sarcinilor într-un element de volum, în funcție de timp.

poate considera că fiecare ion este înconjurat de o atmosferă ionică de semn contrar.

Sarcina totală a atmosferei este egală desigur cu mărime cu sarcina ionului central, iar densitatea sarcinii va fi mai mare în imediata apropiere a ionului central și se va micșora pe măsură ce va crește distanța; se poate introduce astfel noțiunea de *grosime efectivă a atmosferei ionice*.

Fie ψ potențialul electric mediu în timp, în centrul elementului de volum dV; lucrul necesar pentru transportul ionului pozitiv de la infinit în acest punct va fi $z_+ \varepsilon\psi$, iar pentru ionul negativ $z_- \varepsilon\psi$, unde z_+ și z_- sînt valențele ionilor pozitivi și negativi și ε — unitatea de sarcină electrică. Dacă se aplică principiul lui Boltzmann ionilor, atunci numărul mediu de ioni pozitivi dn_+ și negativi dn_- care se găsesc în volumul dV după un anumit timp va fi:

$$dn_+ = n_+ \cdot e^{-z_+ \varepsilon\psi/kT} \cdot dV$$

și (70)

$$dn_- = n_- \cdot e^{-(-z_- \varepsilon\psi/kT)} \cdot dV$$

în care n_+ și n_- reprezintă numărul total de ioni pozitivi și negativi în unitatea de volum a soluției, după un anumit timp; k — *constanta lui Boltzmann*, adică constanta gazelor pentru o moleculă ($k = R/N$), și T — temperatura absolută. Prin urmare, densitatea sarcinilor electrice ρ, adică suma sarcinilor pe unitatea de volum în dV, va fi

$$\rho = \frac{\varepsilon (z_+ dn_+ - z_- dn_-)}{dV} = \varepsilon \left[n_+ z_+ e^{-z_+ \varepsilon\psi/kT} - n_- z_- e^{z_- \varepsilon\psi/kT} \right]. \quad (71)$$

La electroliții uni-univalenți $z_+ = z_-$ și $n_+ = n_-$ din cauza neutralității electrice a soluției; în acest caz ecuația (71) devine

$$\rho = n\varepsilon \left[e^{-\varepsilon\psi/kT} - e^{\varepsilon\psi/kT} \right], \quad (72)$$

în care n este numărul ionilor fiecărei specii în unitatea de volum.

După relația clasică a lui Poisson, potențialul electric mediu este legat de densitatea sarcinilor ρ prin relația

$$\Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi\rho}{D} \quad (73)$$

în care x, y, z sînt coordonatele punctului în elementul de volum dat, iar D — constanta dielectrică a soluției.

Debye a rezolvat aproximativ această ecuație dezvoltînd în serie termenii exponențiali ai ecuației (72):

$$\rho = -\frac{\varepsilon^2\psi}{kT} \cdot 2n \left[1 + \frac{x^2}{3!} + \frac{x^4}{5!} + \ldots \right],$$

în care $x = \varepsilon\psi/kT$, și luînd numai primul termen, adică se consideră satisfăcătoare aproximația:

$$e^{-z_- \varepsilon\psi/kT} \approx 1 - \frac{z\varepsilon\psi}{kT} \quad (74)$$

valabilă cînd raportul $\frac{z\varepsilon\psi}{kT}$ este mult mai mic decît unitatea, adică energia electrică $z\varepsilon\psi$ este slabă în raport cu energia termică de agitație kT (cazul soluțiilor de concentrații slabe). Prin integrarea ecuației, în aceste condiții, pentru un ion de tipul i se obține

$$\psi_i(r) = \frac{\varepsilon z_i}{Dr} - \frac{\varepsilon z_i}{Dr}\left[1 - \frac{e^{\varkappa(a-r)}}{1+\varkappa a}\right] \tag{75}$$

în care a reprezintă diametrul ionului și $\varkappa$ — o mărime definită prin relația

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum n_i z_i^2 = \frac{8\pi N\varepsilon^2}{1\,000\,DkT}\mu, \tag{76}$$

unde μ reprezintă tăria ionică a soluției ($\mu = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^2$). concentrațiile c_i fiind exprimate în ioni-gram la litru de soluție. Primul termen al membrului din dreapta al ecuației (75) reprezintă potențialul datorit ionului central, iar al doilea, cel al atmosferei ionice. La suprafața ionului r este egal cu a, deci

$$\psi(a) = \frac{\varepsilon z_i}{Da} - \frac{\varepsilon z_i \varkappa}{D(1+\varkappa a)}. \tag{77}$$

În cazul soluțiilor diluate, cînd $\varkappa$ este mic, această expresie se reduce la

$$\psi(a) = \frac{\varepsilon z_i}{Da} - \frac{\varepsilon z_i \varkappa}{D}. \tag{78}$$

Din ecuațiile (77) și (78) rezultă că potențialul mediu este suma a doi termeni: primul, $\frac{\varepsilon z_i}{Da}$, reprezintă potențialul datorit sarcinii centrale a ionului considerat, iar al doilea termen, $\frac{\varepsilon z_i \varkappa}{D(1+\varkappa a)}$, reprezintă potențialul la suprafața ionului, datorit atmosferei ionice, și este identic cu potențialul creat de o singură sarcină — εz_i așezată la distanța $1/\varkappa$ de suprafața ionului central; aceasta este cauza datorită căreia mărimea $1/\varkappa$, care are dimensiunile unei lungimi, este considerată ca reprezentînd grosimea atmosferei ionice.

Conform ecuației (76), $\varkappa$ depinde de numărul ionilor fiecărui tip care se găsește în unitatea de volum și de valența lor; dacă se notează cu c_i concentrația ionilor de tipul i, exprimată în ioni-gram la litru, atunci $n_i = c_i N/1\,000$, unde N este numărul lui Avogadro. În acest caz, ecuația (76) devine

$$\frac{1}{\varkappa} = \left(\frac{DT}{\Sigma c_i z_i} \cdot \frac{1\,000\,k}{4\pi\varepsilon^2 N}\right)^{1/2}. \tag{79}$$

Constantele universale au următoarele valori: $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ erg/grd;

$\varepsilon = 4{,}802 \cdot 10^{-10}$ CGS e.s., $N = 6{,}023 \cdot 10^{23}$; introducînd aceste valori în relația (79) rezultă

$$\frac{1}{\varkappa} = 2{,}81 \cdot 10^{-10} \left(\frac{DT}{\Sigma c_i z_i^2}\right)^{1/2}.$$

Dacă solventul este apa pură la 25°C, atunci $D = 78{,}6$ și $T = 298°$. În acest caz

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{4{,}31 \cdot 10^{-8}}{(\Sigma c_i z_i^2)^{1/2}} \text{ [cm]}. \tag{80}$$

Astfel, grosimea atmosferei ionice în soluții oarecum concentrate este egală, ca ordin de mărime, cu 10^{-8} cm; ea se micșorează cu creșterea valenței ionilor electrolitului și se mărește o dată cu micșorarea concentrației electrolitului și cu creșterea constantei dielectrice a solventului și, de asemenea, prin ridicarea temperaturii.

În tabela 13 se dau valorile $1/\varkappa$, în angströmi, pentru soluțiile apoase ale electroliților de diferite tipuri și concentrații, la 25°C.

Tabela 13

Grosimea atmosferei ionice în soluții apoase, în Å, la 25°C

Tipul electrolitului	Concentrația soluției			
	0,1 m	0,01 m	0,001 m	0,0001 m
Uni-univalent	9,64	30,5	96,4	304
Uni-bi și bi-univalent	5,58	19,3	55,8	176
Bi-bivalent	4,82	15,3	48,2	152
Uni-tri și tri-univalent	3,94	13,6	39,4	124

Calculul coeficientului de activitate. Conform relației (78), potențialul ψ creat de ionul de tipul i este:

$$\psi = \frac{\varepsilon z_i}{Dr} - \frac{\varepsilon z_i \varkappa}{D},$$

în care primul termen din membrul drept reprezintă mărimea potențialului la distanța r de ionul central, iar termenul al doilea, potențialul creat de atmosfera ionică, unde $\varkappa$ are semnificația cunoscută.

Se admite că toți ionii sînt descărcați și că de la infinit se aduc succesiv mici fracțiuni de sarcini, astfel încît în orice moment toți ionii posedă aceeași fracțiune λ din sarcina finală εz_i. După cum rezultă din ecuația (78), în orice moment, în procesul de încărcare, potențialul ψ_λ creat de ionii de tipul i va fi

$$\psi_\lambda = \frac{\lambda z_i \varepsilon}{Dr} - \frac{\lambda z_i \varepsilon \varkappa_\lambda}{D}, \tag{81}$$

unde $\varkappa_\lambda$ este valoarea $\varkappa$ în momentul dat. Din expresia lui $\varkappa$ este clar că, întrucît sarcina ionului este $\lambda z_i \varepsilon$, valoarea $\varkappa_\lambda$ este egală cu fracțiunea λ din valoarea sa finală. Prin urmare, în relația (81) se poate înlocui $\varkappa_\lambda$ cu $\lambda\varkappa$, adică

$$\psi_\lambda = \frac{\lambda z_i \varepsilon}{Dr} - \frac{\varepsilon z_i \varkappa}{D} \lambda^2. \tag{82}$$

Dacă mărimea unei fracțiuni mici de sarcini, adusă la fiecare ion de tipul i, este $z_i\varepsilon d\lambda$, lucrul efectuat va fi $z_i\varepsilon d\lambda\psi_\lambda$ și, în consecință, lucrul electric total W, consumat în timpul încărcării complete, de la 0 la 1, a ionului de tipul i, va fi

$$W_i = \int_0^1 z_i\varepsilon\psi_\lambda d\lambda = \frac{z_i^2\varepsilon^2}{Dr}\int_0^1 \lambda\, d\lambda - \frac{z_i^2\varepsilon^2\varkappa}{D}\cdot\int_0^1 \lambda^2 d\lambda = \frac{z_i^2\varepsilon^2}{2Dr} - \frac{z_i^2\varepsilon^2\varkappa}{3D}. \quad (83)$$

Dacă n'_i este numărul total de ioni de tipul i, lucrul electric total W, produs prin încărcarea acestor ioni în soluție, se obține prin înmulțirea ecuației (83) cu n'_i și prin însumarea tuturor ionilor:

$$W = \sum_i \frac{n'_i z_i^2\varepsilon^2}{2Dr} - \sum_i \frac{n'_i z_i\varepsilon^2\varkappa}{3D}. \quad (84)$$

La diluție infinită atmosfera ionică lipsește și $\lambda = 0$; constanta dielectrică, în acest caz, are valoarea constantei dielectrice a solventului pur D_p și atunci lucrul electric, la diluție infinită, va fi

$$W_0 = \sum \frac{n'_i z_i^2\varepsilon^2}{2D_p r}. \quad (85)$$

Dacă soluția nu este prea concentrată, $D \approx D_p$ și diferența $W - W_0$ este

$$W - W_0 = -\sum \frac{n'_i z_i^2\varepsilon^2\varkappa}{3D}. \quad (86)$$

Deoarece variația de volum care însoțește procesul de încărcare la presiune constantă poate fi neglijată, $W - W_0$ devine identic cu diferența energiilor libere electrice ale ionilor soluției date, la concentrație determinată și diluție infinită.

Energia liberă G a soluției poate fi considerată ca formată din două părți: o parte corespunzătoare valorii G_0 a soluției ideale de concentrație egală cu a soluției ionice date, iar cealaltă parte corespunzătoare energiei libere G_{el}, condiționată de interacțiunea electrică a ionilor; astfel

$$G = G_0 + G_{el}, \quad (87)$$

în care G_{el} se poate egala cu $W - W_0$. Derivînd în raport cu n'_i, adică cu numărul de ioni de tipul i, la temperatură și presiune constante, se obține

$$\frac{\partial G}{\partial n'_i} = \frac{\partial G_0}{\partial n'_i} + \frac{\partial G_{el}}{\partial n'_i} \text{ sau } \mu_i = \mu_{i(0)} + \mu_{i(el)}. \quad (88)$$

Potențialul chimic μ_i al ionului de tipul i este

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT\ln a_i = \mu_i^0 + kT\ln c_i + kT\ln f_i \quad (89)$$

în care k este constanta lui Boltzmann, adică constanta gazelor pe moleculă. Deoarece G_0 se referă la o soluție ideală, se poate scrie

$$\mu_{i(0)} = \mu_i^0 + kT\ln c_i. \quad (90)$$

Din ecuațiile (88)—(90) rezultă

$$\mu_{i(el)} = \frac{\partial G_{el}}{\partial n_i} = kT \ln f_i . \tag{91}$$

Substituind pe G_{el} cu valoarea sa din (86), diferențiind în raport cu n_i și ținînd seama că $\varkappa$ include $\sqrt{n_i}$, deci și $\sqrt{n_i}$, se obține

$$kT \ln f_i = -\frac{Z_i^2 \varepsilon^2 \varkappa}{2D}, \tag{92}$$

de unde

$$\ln f_i = -\frac{z_i^2 \varepsilon^2 \varkappa}{2DkT} = -\frac{N z_i^2 \mathbf{e}^2 \varkappa}{2DRT} . \tag{92a}$$

Se observă că la diferențierea relației (86) s-a obținut numai un singur termen, deoarece cantitatea tuturor ionilor, cu excepția celor de tipul i, rămîne constantă; de aceea, toți termenii, afară de cel care cuprinde pe n_i, sînt egali cu zero.

Legea limită Debye-Hückel. Dacă în relația (76), care exprimă pe $\varkappa$, se înlocuiește n_i cu $c_i \cdot N/1\,000$ și k cu R/N, se obține

$$\varkappa = \left(\frac{4\pi N^2 \mathbf{e}^2}{1\,000\,DRT} \sum c_i z_i^2 \right)^{1/2} . \tag{93}$$

În această relație figurează mărimea $\Sigma\, c_i z_i^2$, care se aseamănă cu dublul tăriei ionice; deosebirea este că aici în loc de molalități intră molaritățile. În soluțiile diluate, ambele soluții au tării ionice identice. Se poate scrie deci: $\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \mu$ și, prin urmare, ecuația (93) devine:

$$\varkappa = \left(\frac{8\pi N^2 \mathbf{e}^2}{1\,000\,DRT} \mu \right)^{1/2} . \tag{94}$$

Dacă se substituie această valoare în ecuația (92 a) se obține

$$\lg f_i = -\frac{N^2 \mathbf{e}^3}{2{,}303\,R^3 T^3} \cdot \left(\frac{2\pi}{1\,000} \right)^{1/2} \cdot \frac{z_i^2}{(DT)^{3/2}} \sqrt{\mu} . \tag{95}$$

Înlocuind N, ε, π și R cu valorile lor numerice, se obține

$$\lg f_i = -1{,}823 \cdot 10^6 \frac{z_i^2}{(DT)^{3/2}} \sqrt{\mu} . \tag{96}$$

Pentru un solvent dat și o temperatură dată, D și T sînt valori determinate; deci

$$\lg f_i = -A z_i^2 \sqrt{\mu} , \tag{97}$$

unde A este o constantă pentru un solvent dat și pentru o temperatură definită. Ecuația (97) exprimă *legea limită Debye-Hückel*, care

arată dependența coeficientului de activitate al unui ion, de tăria ionică a soluției. Această lege trebuie considerată ca o lege limită, deoarece la deducerea potențialului mediu s-au făcut aproximații valabile numai la diluție infinită. Din relațiile (96) și (97) rezultă că coeficientul de activitate al unui ion se micșorează cu tăria ionică a soluției; această micșorare este cu atît mai mare, cu cît valoarea valenței ionului este mai mare și constanta dielectrică a solventului este mai mică.

Ecuația (97), sub forma de mai sus, este greu de verificat experimental, deoarece nu există o metodă precisă de determinare a coeficienților de activitate ai ionilor separați. Se poate trece ușor însă la coeficienții medii de activitate, care pot fi determinanți experimental.

Coeficientul mediu de activitate $\gamma_{\pm}$ al electrolitului $C^{+}_{\nu_+} \cdot A^{-}_{\nu_-}$, conform relației (50), după logaritmare, va avea forma

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{\nu_+ \lg \gamma_+ + \nu_- \lg \gamma_-}{\nu_+ + \nu_-} . \qquad (98)$$

Conform ecuației (97), $\lg \gamma_+ = - Az_+^2 \sqrt{\mu}$ și $\lg \gamma_- = - Az_-^2 \sqrt{\mu}$; substituind aceste valori în relația (98) și ținînd seamă că $z_+ \nu_+ = z_- \nu_-$, rezultă

$$\lg \gamma_{\pm} = - A z_+ z_- \sqrt{\mu} , \qquad (99)$$

care dă legea limită pentru coeficientul mediu de activitate pentru un electrolit avînd ioni cu valența z_+ și z_-.

Pentru a se trece la coeficienții practici de activitate, se efectuează transformarea, folosind relația (42), și se obține

$$\lg \gamma = \lg f_a - \lg (1 + 0{,}018 \nu m) ,$$

în care f_a este coeficientul în relația Debye-Hückel, γ — coeficientul practic de activitate (în molalitate) și ν — numărul ionilor rezultați din disocierea unei molecule. Totuși, în soluțiile diluate deosebirea dintre formele coeficientului de activitate este neglijabilă.

Ecuația Debye-Hückel pentru soluții mai concentrate. Legea limită Debye-Hückel a fost stabilită în ipoteza că ionii sînt sarcini punctiforme, ceea ce nu duce la erori apreciabile dacă raza atmosferei ionice este mare în comparație cu a ionului, cum este cazul în soluții diluate. În soluții mai concentrate (de exemplu 0,1 n) raza atmosferei ionice este de ordinul de mărime al razei ionului ($2 \cdot 10^{-8}$ cm), ceea ce poate duce la erori însemnate. Debye și Hückel au corectat relația, ținînd seamă că în calculul potențialului mediu trebuie să se ia în considerare relația (77) și nu (78), ceea ce revine la a multiplica membrul al doilea al relației (92 a) cu $1/(1 + \varkappa a)$, unde a reprezintă valoarea medie a *diametrului efectiv* al ionilor; acest diametru poate fi considerat ca distanța medie pînă la care un ion se poate apropia de alt ion și care mai conține și grosimea unui strat de molecule de apă.

Ecuația (92 a) devine deci

$$\ln f_i = -\frac{Nz_i^2\varepsilon^2\varkappa}{2DRT} \cdot \frac{1}{1+\varkappa a}. \tag{100}$$

Din relația (94) reiese $\varkappa = B\sqrt{\mu}$, unde B este o constantă. Înlocuind în relația (100) se obține

$$\ln f_i = -\frac{Nz_i^2\varepsilon^2\varkappa}{2DRT} \cdot \frac{1}{1+aB\sqrt{\mu}}. \tag{101}$$

Legea limită capătă în acest caz aspectul (trecînd la logaritmi zecimali)

$$\lg f_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{\mu}}{1+aB\sqrt{\mu}}, \tag{102}$$

sau, trecînd la coeficientul mediu de activitate al electrolitului,

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A\sqrt{\mu}}{1+aB\sqrt{\mu}}. \tag{103}$$

Constantele A și B depind de natura solventului și de temperatură; în tabela 14 se dau valorile lui A, B și D (constanta dielectrică) pentru apă, la diferite temperaturi.

Tabela 14

Constante Debye-Hückel pentru apă la diferite temperaturi

Constanta	Temperatura, °C					
	0	15	25	30	40	50
D	88,15	82,23	78,54	76,76	73,35	70,10
A	0,488	0,500	0,509	0,514	0,524	0,535
B	$0{,}325 \cdot 10^8$	$0{,}328 \cdot 10^8$	$0{,}33 \cdot 10^8$	$0{,}331 \cdot 10^8$	$0{,}333 \cdot 10^8$	$0{,}335 \cdot 10^8$

La 25°C, $B = 0{,}330 \cdot 10^8$; pentru majoritatea electroliților diametrul mediu a al ionilor este $3 \cdot 10^{-8}$— $4 \cdot 10^{-8}$; prin urmare, $aB \approx 1$ și ecuația (103) devine

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{Az_+ z_- \sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}. \tag{104}$$

Hückel a arătat că un electrolit produce o variație a constantei dielectrice în vecinătatea ionilor; admițînd că constanta dielectrică este o funcție liniară a concentrației, el a introdus în relația (104) un termen de corecție, care este proporțional cu tăria ionică a soluției. În acest caz, ecuația (103) corectată devine

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A\sqrt{\mu}}{1+aB\sqrt{\mu}} + C\mu. \tag{105}$$

Deși considerațiile teoretice pe baza cărora a fost introdus termenul $C\mu$ sînt sigure, relația (105) este considerată ca o relație empirică; ea exprimă forma finală a relației Debye-Hückel pentru electroliții tari și are scopul de a exprima coeficientul de activitate al unei sări pentru diferite tării ionice.

Dacă se împarte numărătorul fracției din membrul al doilea al relației (105) cu numitorul și se neglijează în șirul obținut toți termenii care se află după termenul ce conține pe μ, se obține

$$\lg\gamma_{\pm} = -z_+ z_- A\sqrt{\mu} + (aABz_+ z_- + C)\mu = -z_+ z_- \sqrt{\mu} + C'\mu \qquad (106)$$

unde $C' = aABz_+ z_- + C$. Această ecuație se aseamănă cu relația empirică a lui Bronstedt, coincizînd și cu datele experimentale; ea este cunoscută sub numele de ecuația Debye-Hückel-Bronstedt. În soluții diluate, unde μ este mic, termenul $C\mu$ se poate neglija și se ajunge la ecuația limită Debye-Hückel.

Verificarea ecuației Debye-Hückel. Deși ecuația Debye-Hückel se referă în special la electroliții tari, ea are un caracter mult mai general și poate fi aplicată și electroliților slabi, cu condiția ca în acest caz să se țină seamă de concentrația reală a ionilor în soluție, adică de gradul de disociere; numeroasele abateri observate se datorau tocmai neglijării acestui factor. De altfel, numeroase exemple calitative și cantitative confirmă exactitatea acestei relații; astfel, legea limită confirmă regula empirică a lui Lewis și Randall, care arată că coeficientul de activitate al unui electrolit este identic în toate soluțiile avînd aceeași tărie ionică. Din ecuația limită rezultă că coeficientul mediu de activitate se depărtează cu atît mai mult de unitate, cu cît valențele ionilor sînt mai mari; această concluzie concordă cu datele experimentale.

S-a arătat că adeseori coeficienții medii de activitate (tabela 12) trec la concentrații mari printr-un minim; acest fenomen nu poate fi explicat cu ajutorul legii limită. Conform ecuației limită, funcția $\lg f_a$ reprezintă grafic o linie dreaptă cu panta $-z_+z_- A$ (în soluție apoasă la 25°C pentru un electrolit uni-univalent este — 0,51); dacă se adaugă corecția Debye-Hückel pentru soluții mai concentrate, adică se folosește relația (103), se obține o caracteristică cu o ușoară curbură, care corespunde cu curbele obținute experimental. Dacă se folosește relația (105), care ține seamă de salifiere (respectiv de variația constantei dielectrice), se obține o curbă prezentînd un minim, ce coincide cu curba coeficientului de activitate pînă la concentrații mari.

Concludente sînt de asemenea și verificările cantitative, cu condiția ca verificarea să fie experimentată pe electroliți tari, complet disociați; unele abateri observate, în special la electroliți cu tip de valență mare, se datoresc unei disocieri incomplete, insuficient cunoscută.

În fig. 18 se reprezintă grafic dependența $\lg f_a$ de $\sqrt{\mu}$ pentru o serie de electroliți tipici, în soluții apoase, la 25°C; liniile punctate indică datele calculate prin relația Debye-Hückel, iar linia plină — datele obținute experimental (prin măsurarea coeficienților de activi-

tate, cu metoda presiunii de vapori, a coborîrii punctului de solidificare sau prin determinări de f.e.m.). Deoarece pantele limită ale lui $1 + \lg f_a$ în funcție de $\sqrt{\mu}$ sînt egale cu $-z_+z_-A$ și cum în apă, la 25°C, $A = 0{,}509$, pantele respective vor fi $-0{,}509 \cdot z_+z_-$. Din figură se vede că la diluții infinite curbele se confundă, ceea ce confirmă exactitatea legii limită Debye-Hückel. În același timp se verifică faptul că influența valenței asupra coeficientului de activitate coincide bine cu teoria.

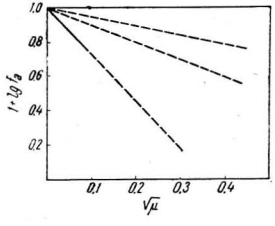


Fig. 18. Reprezentarea grafică a verificării teoriei Debye-Hückel.

Un alt factor variabil care influențează coeficientul de activitate este temperatura; deoarece variația temperaturii aduce și variația constantei dielectrice, acești factori trebuie studiați simultan. Ecuațiile (95) și (96) arată că panta limită a dreptei care arată dependența lui $\lg f_a$ de $\sqrt{\mu}$ trebuie să fie direct proporțională cu $1/(DT)^{3/2}$; datele experimentale, luate într-un interval larg de temperatură, coincid bine cu teoria.

O altă serie de verificări au fost date de coeficientul osmotic f_o al soluțiilor; coeficientul osmotic poate fi considerat ca raportul dintre factorul i al lui van't Hoff și numărul ionilor din molecula disociată (v. cap. III, B, Electroliți tari). Linhard a arătat pe cale termodinamică că dacă — $\ln f_a$ este proporțional cu $\sqrt{\mu}$, ceea ce este neîndoielnic în soluțiile diluate, atunci

$$1 - f_o = -\frac{1}{3} \ln f_a . \tag{107}$$

Dacă se substituie $\ln f_a$ cu valoarea sa din ecuația legii limită, se obține:

$$1 - f_o = \frac{2{,}303}{3} z_+ z_- A \sqrt{\mu}. \tag{108}$$

Prin verificarea acestei ecuații cu datele obținute prin determinarea experimentală a lui f_o se obțin rezultate concordante pentru soluțiile apoase ale electroliților cu diferite tipuri de valență.

Activitatea soluțiilor cu concentrații mari. În soluțiile de diluție medie coeficientul de activitate poate fi calculat, cum s-a arătat, prin relația (103), care poate fi pusă și sub forma:

$$-\frac{z_+ z_- A \sqrt{\mu}}{\lg \gamma_\pm} = 1 + aB\sqrt{\mu}, \tag{109}$$

în care A și B sînt constante universale ale căror valori se găsesc în tabela 14, iar a este diametrul mediu al ionului. Reprezentarea grafică

a membrului întîi în funcție de $\sqrt{\mu}$ este o linie dreaptă; pe cale experimentală s-ar putea deci determina diametrul mediu a al ionului, construind experimental panta acestei drepte. În multe cazuri determinarea lui a a permis ca relația (103) să fie bine verificată pînă la diluții 0,1 n. În tabela 15 se dau diametrele medii efective ale ionilor citorva electroliți obișnuiți. Rezultatele nu sînt concludente totdeauna; astfel, în cazul $AgNO_3$ se găsește $a = 2{,}3 \cdot 10^{-8}$, iar în cazul KNO_3, se găsește $a = 0{,}43 \cdot 10^{-8}$, rezultate mai mici decît cele așteptate și care nu dau decît ordinul de mărime al diametrului efectiv. În cazul soluțiilor de electroliți cu valență mai mare, se obțin valori variabile sau negative; aceste rezultate se pot interpreta ca fiind datorite fie unei disocieri necomplete, fie unei lipse a teoriei Debye-Hückel.

Tabela 15

Diametrele medii efective ale ionilor citorva electroliți

Electrolitul	a, cm	Electrolitul	a, cm
HCl	$5{,}3 \cdot 10^{-8}$	$CaCl_2$	$5{,}2 \cdot 10^{-8}$
NaCl	$4{,}4 \cdot 10^{-8}$	$MgSO_4$	$3{,}4 \cdot 10^{-8}$
KCl	$4{,}1 \cdot 10^{-8}$	K_2SO_4	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$
$CsNO_3$	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$	$La_2(SO_4)_3$	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$
$AgNO_3$	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$	KNO_3	$0{,}43 \cdot 10^{-8}$

Pentru soluții mai concentrate se poate folosi relația (105), care a putut fi bine verificată pentru concentrații de 0,001 m—1,0 m și chiar 3 m. În soluții apoase valoarea coeficientului C variază între 0,05 și 0,15; la concentrații mai mari trebuie să se treacă de la coeficienții de activitate rațională la coeficienții de activitate stoechiometrici. În acest caz relația (105) devine

$$\lg \gamma = -\frac{z_+ z_- A \sqrt{\mu}}{1 + aB\sqrt{\mu}} + C\mu = \lg\,(1 + 0{,}01\,\nu m M_1)\,, \qquad (110)$$

în care m este molalitatea, M_1 — greutatea moleculară a solventului și ν — numărul de ioni formați prin disocierea unei molecule.

D. ASOCIEREA IONILOR

V. K. Semencenko a arătat (1922) că în soluțiile concentrate de electroliți — cînd ionii se apropie la distanțe la care energia cinetică relativă este mai mică decît energia potențială de interacțiune a ionilor — are loc formarea de perechi (dubleți) ionici sau de cvasimolecule. În conformitate cu teoria lui Semencenko, cvasimolecula poate fi considerată drept un dipol, neglijînd interacțiunea lui electrostatică cu ionii liberi. De aceea, influența ionilor ce formează cvasimolecula asupra coeficientului de activitate și asupra tuturor mărimilor termodinamice care depind de acesta se micșorează. Cvasimoleculele nu iau parte la transportul electricității sub influența cîmpului electric exterior.

V. K. Semencenko a dat o metodă de calcul al cvasimoleculelor; aplicînd concepția sa la teoria conductibilității, el a găsit o ecuație

generală care reflectă just anomaliile conductibilității în soluțiile de electroliți de concentrație medie.

Bjerrum a formulat sub o formă mai exactă această teorie, care a fost continuată apoi prin studiile lui Fuoss și Kraus.

Pentru a evita aproximația făcută în calculul Debye-Hückel la integrarea ecuației lui Poisson și a da legii un caracter mai general, Bjerrum admite că pe o anumită rază în jurul ionului central ionii sînt asociați în perechi. Această bază de calcul nu mai este necesară în prezent, deoarece alți cercetători au găsit metode de calcul complete. Teoria asociației ionilor prezintă însă interes la studiul soluțiilor de electroliți cu constantă dielectrică mică.

Conform principiului lui Boltzmann, numărul dn_i al ionilor de tipul i în volumul mărginit de suprafețele a două sfere concentrice de rază r și $r + dr$ care înconjoară ionul central, va fi

$$dn_i = n_i\, 4\pi r^2 e^{-W/kT} dr, \tag{111}$$

în care n_i este numărul ionilor de tipul i în unitatea de volum și W — lucrul cheltuit pentru a îndepărta unul din ioni de ionul central. Dacă ionul central are sarcina pozitivă $z_+ \varepsilon$ sarcina ionului de tipul i de semn contrar va fi $-z_- \varepsilon$.

Dacă ionii sînt considerați ca sarcini punctiforme, separate printr-un mediu cu constantă dielectrică mare D, și dacă se consideră legea lui Coulomb aplicabilă la distanțe mici, lucrul necesar îndepărtării acestor ioni unul de altul, de la distanța r la infinit, va fi

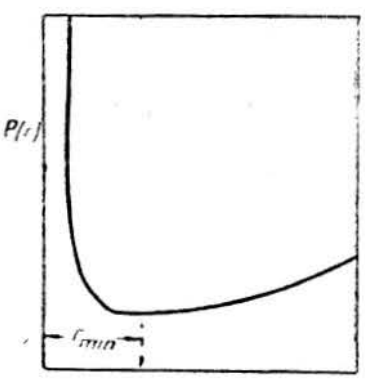


Fig. 19. Repartizarea ionilor de sarcină contrară în jurul ionului central:
P — măsura probabilității;
r — distanța de la ionul central.

$$W = \frac{z_+ z_- \varepsilon^2}{Dr}. \tag{112}$$

Substituind pe W în relația (111), se obține

$$dn_i = n_i\, 4\pi r^2 e^{-z_+ z_- \varepsilon^2/DrkT} dr \tag{113}$$

sau

$$\frac{dn_i}{dr} = P(r) = n_i\, 4\pi r^2 e^{-z_+ z_- \varepsilon^2/DrkT} \tag{114}$$

în care fracția $\frac{dn_i}{dr} = P(r)$ este mărimea probabilității $P(r)$ ca la distanța r de ionul central să se găsească ioni încărcați cu sarcină contrară.

Reprezentarea grafică a lui $P(r)$ în funcție de r este o curbă care depinde de valențele z_+ și z_- și de constanta dielectrică D a mediului. După cum se vede din fig. 19 probabilitatea existenței simultane a ambilor ioni este foarte mare la distanțe foarte mici, scade însă foarte repede și apoi crește puțin cu creșterea distanței dintre ioni.

Distanța r_{min} dintre ioni, la care probabilitatea existenței concomitente a doi ioni este minimă, se poate deduce din relația (114) derivînd-o în raport cu r și egalînd rezultatul cu zero:

$$r_{min} = \frac{z_+ z_- \varepsilon^2}{2DkT}. \tag{115}$$

Se admite că toți ionii cuprinși în interiorul sferei cu raza r_{min} trebuie considerați asociați, în timp ce în afara acestei sfere sînt liberi. Cu cît r_{min} este mai mare, cu atît ionii asociați sînt în număr mai mare; asociația este cu atît mai mare, cu cît valențele ionilor sînt mai mari și constanta dielectrică D mai mică.

Prin analogie cu disociația, asociația ionilor se definește și ea prin două mărimi: gradul de asociere și constanta de asociere.

Gradul de asociere sau **fracția de asociere** este numărul ionilor de sarcină contrară care se pot asocia ionului dat, acest număr fiind mai mic decît unitatea; el se obține prin integrarea relației (111) în limitele $r = a$ pînă la $r = r_{min}$. Dacă în această relație se înlocuiește n_i prin $Nc/1\,000$, unde c este molaritatea, gradul de asociere ρ pentru un electrolit tare uni-univalent va fi

$$\rho = \frac{4\pi Nc}{1\,000} \cdot \left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^3 \cdot Q(b), \tag{116}$$

în care

$$Q(b) \equiv \int_a^b e^Y Y^{-4} dY\,;\; Y \equiv \frac{\varepsilon^2}{DrkT} \text{ și } b \equiv \frac{\varepsilon^2}{DakT}.$$

După cum se observă din relația (116), gradul de asociere crește cu b, adică cu scăderea diametrului ionului a și a constantei dielectrice D a mediului; de aceea, în soluții cu constantă dielectrică mică gradul de asociere crește apreciabil.

Constanta de asociere este prin definiție inversa constantei de disociere a electrolitului. Dacă se notează cu a_{C^+}, a_{A^-} și a_{C+A^-} activitățile în soluție ale ionilor liberi și a perechilor asociate, conform legii acțiunii maselor rezultă

$$K_d^* = \frac{a_{C^+}\, a_{A^-}}{a_{C+A^-}}.$$

Dacă c este concentrația electrolitului CA, concentrația ionilor asociați va fi ρc, iar a ionilor liberi $(1-\rho)\,c$; dacă f_1 este coeficientul de activitate al ionilor și f_2 — al perechilor de ioni asociați, rezultă

$$K_d^* = \frac{(1-\rho)c \cdot (1-\rho)c}{\rho c} \cdot \frac{f_1^2}{f_2} = \frac{(1-\rho)^2 c}{\rho} \cdot \frac{f_1^2}{f_2}. \tag{117}$$

În soluții foarte diluate f_1 și f_2 sînt egali cu unitatea, iar ρ se poate neglija în raport cu unitatea. În acest caz, relația (117) devine $K_d^* = K_d = c/\rho$. Prin urmare, constanta de asociere K_d^{-1} va fi

$$K_d^{-1} = \frac{\rho}{c}. \tag{118}$$

Din determinările experimentale asupra electroliților tari uni-univalenți, rezultă că în cazul ionilor cu dimensiuni mici sau cu valențe mai mari, pentru ca electrolitul complet ionizat să fie în același timp și complet disociat (fără asocieri) trebuie ca constanta dielectrică a solventului să fie foarte mare. Această concluzie este în perfectă concordanță cu punctele de vedere expuse în cap. II la disociația electroliților.

Tripleții ionici. Prin extinderea noțiunii de asociație de la 2 la 3 ioni se poate admite prezența în soluție a grupelor de 3 ioni sub forma $-+-$ sau $+-+$, care sînt în fond tripleți ionici menținuți de forțe electrostatice, formate, în special, în mediile cu constantă dielectrică mică, unde atracțiile interionice sînt mai puternice. Prezența acestor ioni trebuie să fie funcție și de concentrația electrolitului. Fie electrolitul CA, care poate forma în soluție ioni simpli A^- și C^+, dubleți A^-C^+ și tripleți CAC^+ sau ACA^-. În soluție au loc următoarele echilibre ionice

$$CAC^+ \rightleftarrows CA + C^+$$
$$ACA^- \rightleftarrows CA + A^-$$

Dacă ionii CAC^+ și ACA^- sînt formați numai sub acțiunea forțelor de atracție, probabilitatea formării lor este aceeași și constanta de disociere K_d este aceeași în ambele cazuri; astfel, neglijînd coeficienții de activitate, se obține

$$K_d = \frac{c_{CA} \cdot c_{C^+}}{c_{CAC^+}} = \frac{c_{CA} \cdot c_{A^-}}{c_{ACA^-}}, \tag{119}$$

de unde rezultă

$$\frac{c_{C^+}}{c_{A^-}} = \frac{c_{CAC^+}}{c_{ACA^-}}, \tag{120}$$

adică raportul concentrațiilor tripleților formați trebuie să fie egal cu raportul concentrațiilor ionilor simpli. Fie un electrolit slab, pentru care α_2 reprezintă fracțiunea de electrolit care există ca triplet (de exemplu CAC^+); în acest caz $c_{CAC^+} = \alpha_2 c$, unde c este concentrația electrolitului. Deoarece c_{CAC^+} este neînsemnată, se poate presupune $c_{CA} = c$ și atunci $c_{C^+} = \alpha c$, unde α este gradul de disociere. Substituind în relația (119) se obține

$$K_d = \frac{\alpha c}{\alpha_2}. \tag{121}$$

Din legea diluției pentru electroliți slabi se știe că $\alpha^2 c = K_d'$ sau $\alpha = \sqrt{K_d'/c}$; atunci

$$\alpha_2 = \sqrt{K_d' c}/K_d. \tag{122}$$

Spre deosebire de dubleți, tripleții ionici pot transporta curentul, deoarece au o sarcină electrică.

Formarea tripleților este funcție de diametrul mediu efectiv al ionilor și de valența lor, precum și de constanta dielectrică a mediului; cu cît cele două funcții ale ionilor sînt mai mari, cu atît constanta dielectrică necesară apariției ionilor tripli trebuie să fie mai mică.

E. PRODUSUL DE SOLUBILITATE ŞI ACTIVITATEA

Produs de solubilitate. Să considerăm soluția saturată a unui electrolit AC disociat conform schemei

$$C_{\nu_+} A_{\nu_-} \rightleftarrows \nu_+ C^+ + \nu_- A^-.$$

Fie μ_{C^+}, μ_{A^-} și μ_2 potențialele chimice ale cationilor, anionilor și sării nedisociate. La echilibru, pentru temperatură și presiune constante, variația energiei libere este nulă, deci

$$\Delta G = (\mu_{C^+} + \mu_{A^-}) - \mu_2 = 0$$

sau

$$\mu_{C^+} + \mu_{A^-} = \mu_2 ;$$

μ_2 — potențialul chimic al substanței solide în soluția saturată — este constant la temperatură și presiune constante. Deci și

$$\mu_{C^+} + \mu_{A^-} = \text{const.} \tag{123}$$

Înlocuind μ_{C^+} și μ_{A^-} cu valorile lor din relațiile (43), rezultă

$$\nu_+(\mu^\circ_{C^+} + RT \ln a_+) + \nu_-(\mu^\circ_{A^-} + RT \ln a_-) = \text{const.}$$

de unde

$$\nu_+ \ln a_+ + \nu_- \ln a_- = \text{const.} \tag{124}$$

sau

$$a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = \text{const} = K_S. \tag{125}$$

în care K_S este produsul de solubilitate. Relația (125) exprimă *legea produsului de solubilitate* (enunțată de Nernst), însă sub forma cea mai generală.

Înlocuind activitățile cu concentrațiile rezultă

$$c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-} \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} = K_s. \tag{126}$$

Înlocuind coeficienții raționali de activitate cu coeficienții medii de activitate se obține

$$c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-} \gamma_\pm^{\nu} = K_s,$$

în care ν este numărul total al ionilor unei molecule. Pentru soluțiile cu tărie ionică mică $\gamma_\pm$ este aproximativ egal cu unitatea și atunci

$$c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-} = K_s, \tag{127}$$

formă utilizată adeseori în practică.

Legea produsului de solubilitate arată că într-o soluție saturată a unei sări produsul activităților (sau aproximativ al concentrațiilor) ionilor rămîne constant, fără a fi influențat de natura altor electroliți prezenți în soluție. În același timp rezultă că prezența unei sări avînd un ion comun cu sarea dizolvată trebuie să micșoreze solubilitatea unei sări greu solubile; astfel, clorura de argint este mai puțin solubilă într-o soluție de clorură de potasiu sau azotat de argint decît în apă.

Prezența unui exces al ionului comun are ca rezultat micșorarea concentrației celuilalt ion, pentru a menține constant produsul de solubilitate; acest fenomen nu se produce decît în cazul cînd o cantitate mică din sarea dizolvată la saturație precipită din soluție. Se poate determina scăderea solubilității în modul următor:

Fie S_0 solubilitatea clorurii de argint în apă; admițînd soluția complet ionizată,

$$c_{Ag^+} = c_{Cl^-} = S_0.$$

În acest caz, produsul de solubilitate este

$$K_S = S_0^2. \tag{128}$$

La această relație se ajunge și pentru o sare oarecare, unde concentrațiile sînt înlocuite prin activități. În acest caz se ajunge final la relația:

$$K_S = S_0^2 \gamma_\pm^2 \tag{129}$$

Deoarece soluția este foarte diluată, coeficientul mediu de activitate este aproximativ egal cu unitatea și relația se reduce la ecuația (128).

Să presupunem că la un litru de soluție se adaugă x echivalenți-gram de clorură de potasiu, care se consideră complet ionizată. S-au adăugat deci la soluție x ioni-gram Cl^- și solubilitatea clorurii de argint s-a redus la S. Valoarea concentrației ionilor Ag^+ va fi atunci S, în timp ce valoarea concentrației ionilor Cl^- va fi $S + x$; înlocuind în relația (127) rezultă

$$S(S + x) = K_S = S_0^2$$

sau

$$S = -\frac{x}{2} + \sqrt{\frac{x^2}{4} + S_0^2}, \tag{130}$$

relație care permite determinarea solubilității sărurilor greu solubile în prezența electroliților avînd un ion comun. În tabela 16 se dă ca exemplu solubilitatea azotitului de argint, fie în soluție de azotat de argint, fie în prezența azotitului de potasiu, ca electroliți cu ion comun, în comparație cu solubilitatea calculată S_0.

Tabela 16

Solubilitatea $AgNO_2$ în soluții de $AgNO_3$ și KNO_2

Concentrația electrolitului adăugat mol/l	S		
	în $AgNO_3$	în KNO_2	S_0 calculat
0,000	0,0269	0,0269	0,0269
0,00258	0,0260	0,0259	0,0259
0,00588	0,0244	0,0249	0,0247
0,01177	0,0224	0,0232	0,0227

În general, rezultatele obținute prin calcul concordă destul de bine cu rezultatele experimentale; în anumite cazuri, totuși, legea produsului de solubilitate nu se verifică. În alte cazuri, legea se verifică calitativ, dar produsul concentrațiilor ionice nu este o constantă. În special, în prezența unei cantități mai mari de electrolit se observă diferențele cele mai mari între valorile calculate și cele experimentale și, mai ales, în prezența ionilor cu valență mare. Cele mai multe abateri se datoresc faptului că în calcul se folosesc concentrațiile și nu activitățile. După legea limită Debye-Hückel se poate vedea că abaterile mai importante în cazul ionilor cu valență mare se datoresc faptului că coeficientul de activitate este cu atît mai mic și diferit de unitate, cu cît valența este mai mare.

Determinarea coeficientului de activitate prin metoda solubilității. Într-un electrolit uni-univalent, produsul de solubilitate exprimat în activități este

$$(c_+\gamma_+)(c_-\gamma_-) = K_S, \tag{131}$$

în care c_+ și c_- sînt concentrațiile ionice; ecuația este valabilă oricare ar fi ionii prezenți comuni sau necomuni. Concentrația ionică medie $c_\pm$ este egală cu $(c_+c_-)^{1/2}$, iar coeficientul mediu de activitate $\gamma_\pm$ este egal cu $(\gamma_+\gamma_-)^{1/2}$. Introducînd aceste valori în ecuația (131) se obține

$$c_\pm\gamma_\pm = \sqrt{K_S} \tag{132}$$

de unde

$$\gamma_\pm = \frac{\sqrt{K_S}}{c_\pm},$$

iar pentru cazul general al unui electrolit cu ioni de valență ν_+, ν_-, rezultă

$$\gamma_\pm = \frac{K_S^{1/\nu}}{c_\pm}. \tag{133}$$

Dacă se cunosc produsul de solubilitate K_S și concentrația medie a ionilor sării în soluția dată, se va putea determina coeficientul mediu de activitate. Dacă K_S nu este cunoscut, el poate fi determinat prin extrapolare, luînd pe axa unui sistem de coordonate valorile lui $c_\pm$ în prezență de diferite săruri si pe cealaltă axă tăria ionică a soluției în aceste condiții; se extrapolează curba pentru concentrația zero (diluție infinită), pentru care $\gamma_\pm = 1$, și atunci conform relațiilor (132) și (133)

$$c_\pm = \sqrt[\nu]{K_S}.$$

Metoda a fost utilizată, de exemplu, la calculul coeficienților de activitate ai clorurii taloase în diverși electroliți; din curba variației lui $c_\pm$ în funcție de tăria ionică se găsește $\sqrt{K_S} = 0{,}01428$ la 25°C, de unde $\gamma_\pm = 0{,}01428/c_\pm$.

Este important de reținut că prin această metodă se obține coeficientul de activitate al unei sări *numai în soluție saturată*, ceea ce limitează aplicabilitatea sa.

Dacă se construiesc curbele de solubilitate ale clorurii taloase în funcție de tăria ionică a soluției, se vede că au același aspect pentru diferiți electroliți și se apropie în soluție diluată. Această concordanță a curbelor în soluții diluate (pînă la 0,01 m) confirmă regula empirică după care coeficientul de activitate este funcție de tăria ionică. Această regulă însă, nu se verifică, după cum s-a mai arătat, decît pînă la o concentrație de aproximativ 0,03 m.

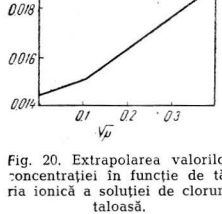


Fig. 20. Extrapolarea valorilor concentrației în funcție de tăria ionică a soluției de clorură taloasă.

În fig. 20 se arată extrapolarea valorilor concentrațiilor în funcție de tăria ionică a soluției de clorură taloasă, care duce la valoarea $c_{\pm} = \sqrt{K_S} = 0{,}01428$ la 25°C.

Verificarea teoriei Debye-Hückel. Faptul că coeficienții de activitate determinați prin metoda solubilității se referă numai la soluțiile saturate ale sării, limitează folosirea acestor valori în diverse aplicații, dintre care una din cele mai importante este verificarea teoriei Debye-Hückel.

Relația (129) arată că dacă sarea care formează soluția saturată este complet disociată, produsul $S\gamma_{\pm}$ trebuie să fie constant. Notînd cu S_0 solubilitatea sării în apă pură, cu S — solubilitatea în prezența altui electrolit neavînd ioni comuni cu sarea dată, iar cu $\gamma^0_{\pm}$ și $\gamma_{\pm}$ coeficienții medii de activitate, se poate scrie

$$\frac{\gamma^0_{\pm}}{\gamma_{\pm}} = \frac{S}{S_0} \quad \text{sau} \quad \lg \frac{S}{S_0} = \lg \gamma^0_{\pm} - \lg \gamma_{\pm}.$$

Substituind valorile $\gamma_{\pm}$ și $\gamma^0_{\pm}$ în ecuația limită (99) Debye-Hückel se obține

$$\lg \frac{S}{S_0} = z_+ z_- A\,(\sqrt{\mu} - \sqrt{\mu_0}), \tag{134}$$

în care μ_0 este tăria ionică a soluției în apă pură și μ — tăria ionică a soluției avînd și alt electrolit adăugat. Pentru sarea saturată în apă, μ_0 este constant; reprezentînd grafic $\lg \frac{S}{S_0}$ în funcție de $\sqrt{\mu}$ se obține o linie dreaptă cu panta $z_+ z_- A$, unde z_+ și z_- sînt valențele ionilor substanței puțin solubile. Deoarece A pentru apă la 25°C este 0,509, panta dreptei va fi $0{,}509 z_+ z_-$.

Verificarea acestei deducții s-a făcut utilizînd săruri cu solubilitate destul de mare, pentru a putea determina exact concentrațiile,

însă nu atît de mare încît legea limită Debye-Hückel să nu fie aplicabilă; în acest scop sînt foarte adecvați unii iodați și cîțiva amoniacați complecși de cobalt. În general, rezultatele experimentale corespund bine cu rezultatele obținute prin calcul; abaterile observate se datoresc adesea unei disociații incomplete, cum și aproximațiilor din ecuația Debye-Hückel. Dacă ionii sării care formează soluția saturată au valență mare, atunci, după cum este și de așteptat, se observă abateri vizibile, care sînt apreciabile mai ales cînd ionii electroliților adăugați au și ei valență mare.

Ioni complecși. În numeroase cazuri, adaosul unei sări avînd un ion comun produce o creștere accentuată a solubilității sării puțin solubile; de exemplu, cianura de argint este ușor solubilă în soluție de cianură de potasiu, hidroxidul de aluminiu — în hidroxid de sodiu, oxidul de argint — în amoniac, iodura mercurică — în iodură de potasiu. În toate aceste cazuri, creșterea solubilității se datorește transformării ionilor simpli în ioni complecși:

$$[Ag(CN)_2]^-,\ [Ag(NH_3)_2]^+,\ [HgJ_4]^{2-}$$

cum se poate dovedi prin determinarea numerelor de transport (v. cap. V, Migrația ionilor). În toate cazurile concentrația ionilor simpli descrește, în schimb crește concentrația ionilor complecși, astfel încît produsul de solubilitate rămîne constant. Cianura de argint se dizolvă în soluție de cianură de potasiu pînă cînd concentrația ionilor CN^- se micșorează suficient pentru ca ionii Ag^+ să nu se mai poată deplasa; produsul de solubilitate al cianurii poate fi deci atins. Pentru motive asemănătoare aproape toate sărurile de argint puțin solubile se dizolvă în cianură de potasiu; totuși, dacă produsul de solubilitate este foarte mic (ca, de exemplu, la Ag_2S) se va dizolva o cantitate infimă de sare, înainte ca concentrațiile ionice să atingă valoarea corespunzătoare produsului de solubilitate.

În general, prin determinarea numerelor de transport se poate arăta că cea mai mare parte a metalului se găsește în soluție sub formă de ioni complecși; soluțiile conțin însă totdeauna o anumită cantitate de ioni simpli. Chiar în soluțiile extrem de stabile de cianuri de argint, adăugarea de H_2S provoacă precipitarea Ag_2S, ceea ce arată prezența ionilor de argint liberi

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2\,CN^-$$

sau, în general, pentru un ion complex $M_qA_r^{\pm}$:

$$M_qA_r^{\pm} \rightleftarrows qM^+ + rA^-$$

Aplicînd legea acțiunii maselor,

$$\frac{a_{M^+}^{q}\ a_{A^-}^{r}}{a_{M_q\,A_r^{\pm}}} = K_i, \qquad (135)$$

sau, înlocuind activitățile prin concentrații,

$$\frac{c_{M^+}^{q}\, c_{A^-}^{r}}{c_{M_q\, A_r}^{\pm}} = K_i'. \tag{136}$$

Constanta K_i sau K_i' se numește *constanta de instabilitate* a ionului complex și arată tendința ionului complex de a se disocia în ioni simpli; cu cît K_i este mai mare, cu atît această tendință este mai puternică. Inversa constantei de instabilitate este numită *constanta de stabilitate* a ionului complex.

K_i se poate determina prin mai multe metode; una din acestea se bazează pe determinări de solubilitate. Fie, de exemplu, complexul argint-amoniac și se presupune că m ioni-g Ag se combină cu n moli amoniac pentru a forma complexul $[Ag_m(NH_3)_n]^+$. Constanta de instabilitate este

$$K_i = \frac{c_{Ag^+}^{m}\, c_{NH_3}^{n}}{c_{Ag_m(NH_3)_n}^{+}}.$$

Dacă soluția de amoniac este saturată cu clorură de argint, expresia apropiată a produsului de solubilitate este:

$$c_{Ag^+}\, c_{Cl^-} = K_S, \text{ de unde } c_{Ag^+} = \frac{K_S}{c_{Cl^-}}.$$

Înlocuind în expresia de mai sus a lui K_i se obține

$$K_i = \frac{K_S^m c_{NH_3}^n}{c_{Cl^-}^m\, c_{Ag_m(NH_3)_n}^{+}}. \tag{137}$$

Deoarece solubilitatea normală a clorurii este foarte mică, se poate admite că concentrația c a sării de argint în soluție corespunde numai la ioni complecși și, luînd aceeași valoare pentru concentrația ionilor clor, rezultă

$$K_i = \frac{K_S^m c_{NH_3}^n}{c^{m+1}},$$

în care $\frac{c_{NH_3}^n}{c^{m+1}} = \text{const.}$

Valoarea $n/(m+1)$ poate fi calculată cu ajutorul acestei ecuații prin determinări de solubilitate; pentru a evalua pe m trebuie să se determine solubilitatea clorurii de argint în amoniac, în prezența unui exces de ioni clor. Relația (137) devine atunci

$$\frac{c_{NH_3}^n}{c_{Cl^-}^m\, c} = \text{const.}$$

Dacă concentrația în amoniac se menține constantă pentru o serie de experiențe, $c_{Cl^-}^m c$ este constant și se poate determina m.

CAPITOLUL V

MIGRAŢIA IONILOR

În absenţa unui cîmp electric ionii în soluţie oscilează sau au o mişcare de translaţie dezordonată, deoarece toate direcţiile de deplasare sînt echivalente; sub acţiunea unui cîmp electric exterior, una din direcţii (aceea către electrozi) devine predominantă şi, cu atît mai mult, cu cît este mai mare gradientul de potenţial (căderea de potenţial/cm). Teoria ionică poate stabili calitativ conductibilitatea electrică a soluţiilor; pentru a formula o teorie cantitativă, trebuie să se ţină seamă de viteza de migrare a ionilor.

Viteza ionilor. Să considerăm o soluţie care conţine 1 val (echivalent-gram) KCl; dacă disociaţia ar fi totală, în soluţie vor fi $6 \cdot 10^{23}$ ioni K^+ şi $6 \cdot 10^{23}$ ioni Cl^-; aceşti ioni se găsesc răspîndiţi printre moleculele de apă, care sînt în număr mult mai mare ($330 \cdot 10^{23}$ molecule la litru). Cînd un cîmp electric va acţiona asupra soluţiei, fiecare ion va fi supus unei forţe $f = H\varepsilon$, unde H este intensitatea cîmpului electric şi ε — sarcina ionului. Ionul ar lua deci o mişcare uniform accelerată dacă mişcarea sa ar fi liberă; ciocnirile continue cu moleculele de apă şi cu ceilalţi ioni modifică însă mişcarea, şi rolul acestora este echivalent cu al unei rezistenţe R, direct opuse forţei f, proporţională cu viteza w, şi care pentru o viteză dată devine egală cu f. În acest caz

$$f = H\varepsilon = R = Kw, \tag{1}$$

unde H poate fi considerat ca un coeficient de frecare. Din relaţia (1) rezultă

$$w = \frac{\varepsilon}{K} H, \tag{2}$$

ceea ce înseamnă că viteza este proporţională cu cîmpul electric aplicat.

Experienţa arată că într-un cîmp electric determinat, cationii şi anionii nu întîmpină aceeaşi rezistenţă; ei vor avea în consecinţă viteze diferite. Deci

$$w = vH \text{ pentru anioni}$$

$$w = uH \text{ pentru cationi}$$

în care u şi v reprezintă *mobilitatea ionilor* (vitezele într-un cîmp unitate).

Se numește *viteză absolută* sau *viteză reală* spațiul parcurs de ion într-o secundă sub un gradient de potențial egal cu un volt. Deoarece vitezele se consideră proporționale cu gradientul de potențial, dimensiunea vitezei absolute va fi $cm^2/V \cdot s$.

Prima încercare experimentală pentru a măsura vitezele absolute ale ionilor a fost efectuată de Lodge (1886), care a folosit pentru urmărirea vitezei ionilor sub acțiunea unui cîmp electric anumite proprietăți caracteristice ale ionilor ca, de exemplu, apariția unui precipitat sau a unei colorații. Schema aparatului este reprezentată în fig. 21: cele două compartimente, anodic și catodic, sînt legate printr-un tub de sticlă orizontal, conținînd un gel impregnat cu o substanță indicatoare; de exemplu, pentru determinarea vitezei ionilor Ba^{++} și Cl^-, gelul conține CH_3COOH și urme de Ag_2SO_4; vasele *A* și *C* conțin soluția de $BaCl_2$ și electrozii de platină. La trecerea curentului, ionii Ba^{2+} și Cl^- se deplasează în gel și produc precipitate de sulfat de bariu și clorură de argint. Deplasarea în tub a fiecăruia din aceste precipitate măsoară viteza ionilor; gradientul de potențial între electrozi este 1 V/cm.

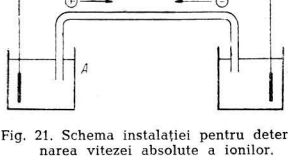


Fig. 21. Schema instalației pentru determinarea vitezei absolute a ionilor.

Rezultatele obținute sînt corecte în ce privește ordinul de mărime; ele sînt în general de 2—3 ori mai mici decît valorile calculate din conductibilitățile ionice (v. în cap. următor, Conductivitatea echivalentă limită și numerele de transport). Pentru ionul H^+ rezultatele experimentale sînt mult mai apropiate de cele teoretice. După Whetam erorile se datoresc neuniformității gradientului de potențial și lipsei de claritate a limitei de separare în tub.

În experiențele sale, Whetam folosește soluții de electroliți avînd un ion comun, ionul necomun fiind colorat; conductibilitățile fiind aproape identice, gradientul de potențial este uniform. Experiențele se fac fără a folosi gel. Rezultatele obținute sînt apropiate de valorile determinate prin calcul. Principiul metodei este asemănător cu principiul suprafeței mobile descris mai jos la determinarea numerelor de transport.

Migrația ionilor și schimbul de concentrație. Hittorf (1853) a observat că în timpul electrolizei variația de concentrație în vecinătatea electrozilor nu este identică și, în același timp, sărăcirea lichidului în ioni, în jurul anodului și al catodului, nu corespunde cu cantitatea depusă sau descărcată la electrozi, adică cu *pierderea faradică;* el a atribuit această neegalitate mobilității diferite a ionilor. Este ușor de înțeles că, într-o electroliză, compartimentul a cărui concentrație scade mai mult este acela de unde pleacă ionul cel mai rapid.

Aproape în toți electroliții, cei doi ioni au mobilități diferite; cu toate acestea, conform legii lui Faraday, la electrozi se separă canti-

tăți echivalente din cei doi ioni. Acest fenomen, care pare paradoxal, se poate explica ușor ținînd seamă că în electroliți curentul este transportat în ambele sensuri de anioni și de cationi; cantitatea totală de electricitate care traversează electrolitul este egală cu suma celor două cantități diferite transportate de ioni. Dacă anionii și cationii transportă 96 500 C, pe fiecare electrod se descarcă un echivalent-gram,

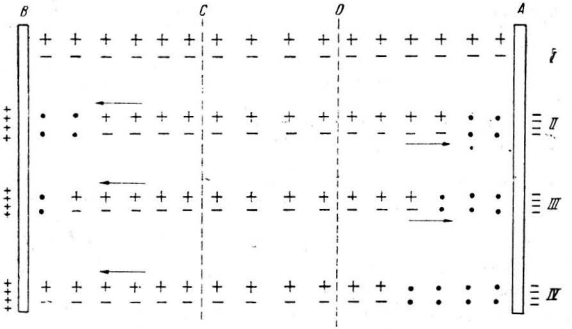


Fig. 22. Reprezentarea grafică a procesului de migrare:
I — soluția de electrolit în afară de influența curentului; *II* — anionii și cationii migrează cu viteze egale; *III* — viteza cationilor de trei ori mai mare decît a anionilor; *IV* — numai cationii transportă curentul.

indiferent de viteza ionilor; chiar dacă viteza unuia din ioni va fi nulă, celălalt ion transportă toată cantitatea de electricitate, și cantitățile de anioni și cationi descărcate la electrozi vor fi egale. Schema din fig. 22 explică în mod simplu mecanismul de transport al ionilor. Fie un electrolit binar complet disociat, din care 16 molecule complet disociate se găsesc uniform răspîndite între cei doi electrozi *A* și *B*, așa cum se arată în faza *I* din schemă.

Se presupune că între cei doi electrozi trece un curent care descarcă patru molecule, respectiv patru anioni și patru cationi. Se pot prezenta următoarele cazuri:

Ionii au viteze egale (faza *II*); șirul de anioni și cel de cationi se deplasează în sensuri opuse cu viteze egale; pierderile din spațiul (compartimentul) anodic *AD* și din cel catodic *BC* sînt egale.

Viteza cationilor este de trei ori mai mare decît a anionilor; șirul cationilor se deplasează de trei ori mai repede spre catod decît șirul anionilor spre anod. Spre a satisface echilibrul electric, la anod se va descărca un număr de anioni din spațiul anodic, care să compenseze cationii dispăruți prin migrare. Micșorarea concentrației în spațiul anodic este de trei ori mai mare decît în spațiul catodic, așa cum se vede din faza *III* a schemei.

Numai cationii transportă curentul; în acest caz, șirul cationilor se deplasează spre catod purtînd curentul, în timp ce șirul anionilor rămîne neschimbat. Patru cationi vor părăsi spațiul anodic și, pentru a satisface echilibrul electric, patru anioni se vor descărca chiar din spațiul anodic, așa cum este reprezentat în faza *IV* de pe figură. În consecință, numai spațiul anodic va suferi o micșorare de concentrație.

Din mecanismul arătat rezultă că scăderea concentrației, în echivalenți-gram electrolit, din fiecare compartiment este proporțională cu viteza ionului care părăsește compartimentul. Dacă u este viteza reală a cationului, v viteza reală a anionului, p_a scăderea de concentrație în spațiul anodic sau *pierderea anodică* și p_c scăderea de concentrație în spațiul catodic sau *pierderea catodică*, rezultă

$$\frac{u}{v} = \frac{p_a}{p_c}. \tag{3}$$

Această relație implică presupunerea că există un compartiment central *CD* a cărui concentrație a rămas neschimbată, adică cele două compartimente, anodic și catodic, sînt distincte și nu au difuzat; difuziunea se poate produce cînd electroliza se prelungește sau dacă se agită soluția.

Număr de transport. Cantitatea de electricitate q_x, transportată printr-un volum de electrolit de către un tip de ioni x, va fi proporțională cu numărul ionilor cuprinși în unitatea de volum (adică cu concentrația c_x), cu sarcina fiecărui ion z_x și cu mobilitatea ionului, adică cu viteza sa w_x. Prin urmare

$$q_x = Kc_x z_x w_x. \tag{4}$$

unde K este coeficientul de proporționalitate în care intră timpul.

Cantitatea totală de electricitate q, transportată de toate tipurile de ioni cuprinși în același volum de electrolit, va fi egală cu suma cantităților q_x, transportate de diferite tipuri de ioni din soluție, adică

$$q = Kc_x z_x w_x + Kc_y z_y w_y + Kc_t z_t w_t + \ldots = \Sigma Kc_x z_x w_x. \tag{5}$$

Coeficientul de proporționalitate K este identic pentru toți ionii; în consecință, partea de curent transportată de ionii de tipul i, din cantitatea totală q transportată de toți ionii, va fi

$$n_i = \frac{q_i}{q} = \frac{c_i z_i w_i}{\Sigma c_i z_i w_i} \tag{6}$$

și ea reprezintă *numărul de transport* al ionului; prin urmare, *numărul de transport este raportul dintre cantitatea de curent transportată de un tip de ioni din soluție și cantitatea totală transportată de toți ionii din soluție.*

Presupunem că soluția conține un electrolit binar și fie u și v vitezele reale ale cationilor, respectiv anionilor, și n_c și n_a — numerele

de transport ale cationului și anionului; numerele de transport ale celor doi ioni vor fi

$$n_c = \frac{c_c z_c u}{c_c z_c u + c_a z_a v} \text{ și } n_a = \frac{c_a z_a v}{c_a z_a v + c_c z_c u}.$$

Deoarece valorile $c_c z_c$ și $c_a z_a$ sînt proporționale cu concentrația în echivalenți-gram a ionilor ,rezultă că $c_a z_a = c_c z_c$ și deci

$$n_c = \frac{u}{u+v} \text{ și } n_a = \frac{v}{u+v}, \tag{7}$$

care este și expresia cea mai utilizată a numerelor de transport.

Din relația (7) se deduce

$$n_c + n_a = 1. \tag{8}$$

Din relațiile (3) și (7) rezultă

$$\frac{n_c}{n_a} = \frac{u}{v} = \frac{p_a}{p_c} \text{ sau } \frac{n_c}{n_a} = \frac{p_a}{p_c}. \tag{9}$$

Din relația (8) rezultă $n_a = 1 - n_c$ și înlocuind în (9) se obține

$$n_c = \frac{p_a}{p_a + p_c} = \frac{p_a}{p_f}. \tag{10}$$

La fel pentru anion

$$n_a = \frac{p_c}{p_a + p_c} = \frac{p_c}{p_f}, \tag{10a}$$

în care p_f reprezintă pierderea faradică totală, adică cantitatea totală dispărută din spațiile anodic și catodic și descărcată la electrod.

Pentru o specie de ioni, de exemplu pentru cationi, numărul de transport n_c reprezintă:

$$n_c = \frac{p_a}{p_f} = \frac{\text{numărul de echivalenți-gram cationi dispăruți în spațiul anodic}}{\text{numărul total de echivalenți-gram cationi dispăruți din ambele spații}} =$$

$$= \frac{\text{numărul de echivalenți-gram cationi dispăruți în spațiul anodic}}{\text{numărul de echivalenți-gram depuși pe electrod}}, \tag{11}$$

ceea ce conduce la o nouă definiție a numărului de transport, în funcție de cantitatea de substanță transportată în timpul electrolizei; *astfel, se numește număr de transport al cationului raportul dintre greutatea cationilor transportați și greutatea metalului depus pe catod,* sau, în general, numărul de transport al unui ion reprezintă raportul dintre cantitatea de ioni care a migrat în timpul electrolizei și cantitatea de ioni descărcată.

Definiția numărului de transport după relația (11) a servit ca bază a metodei clasice de determinare a numerelor de transport propusă de Hittorf.

Determinarea experimentală a numerelor de transport. Se cunosc trei metode pentru determinarea experimentală a numerelor de transport:

— metoda clasică propusă de Hittorf în 1853 și care a suferit numeroase modificări și îmbunătățiri;

— metoda suprafeței mobile de separație, care este metoda cea mai modernă și care, la rîndul ei, a suferit modificări și perfecționări;

— metoda electrometrică, bazată pe determinarea f.e.m. a pilelor de concentrație (v. cap. IX, Aplicații ale determinărilor electrometrice).

Metoda Hittorf. Principiul metodei, bazat pe expresiile (11), este următorul. Într-o celulă de electroliză cu trei compartimente se supune la electroliză soluția ce conține ionul (cationul în general) al cărui număr de transport trebuie determinat. Se trece curentul, în condiții determinate, un număr de ore; se determină apoi pierderea în greutate a cationului în spațiul anodic — compartimentul median, conform mecanismului arătat mai sus, rămîne constant — și greutatea metalului depus la catod. Pentru controlul operației se așază în serie un coulombmetru; valorile găsite se introduc în relațiile (11) și se determină n_c.

Numărul de transport al anionului se determină totdeauna indirect, folosind relația $n_a = 1 - n_c$. Drept celule de electroliză, Hittorf a folosit tuburi scurte și largi, deci cu rezistență electrică mică, și diafragme poroase, pentru a împiedica amestecarea lichidului; deoarece pereții poroși pot fi surse de erori, dispozitivele mai noi evită utilizarea lor.

Un dispozitiv mult mai adecvat, folosit și în prezent, este următorul. Drept vas de electroliză se utilizează un tub în formă de *H* cu o capacitate de 40—60 cm^3; ramura *A* (fig. 23), mai lungă, are 18 cm, ramura *C*, mai scurtă, 10—12 cm, iar diametrul lor este 1,5—2 cm. Electrozii variază cu natura ionului al cărui număr de transport n_c se determină; pentru Ag^+ și Cu^+, care se descarcă cu randament de 100%, se folosesc electrozi de cupru sau de argint; dacă electroliza produce o degajare de gaze (H, O, Cl) se iau electrozi adecvați. Electrozii se introduc în fundul tuburilor și sînt izolați în sticlă, lăsînd libere numai capetele inferioare. Ramura *A* este prevăzută la partea inferioară cu un robinet *R* prin care se scurge soluția electrolizată. Este suficient să se determine concentrația unui singur spațiu și, în general, se folosește spațiul anodic.

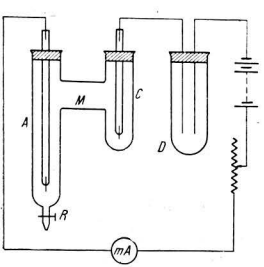


Fig. 23. Aparat Hittorf pentru determinarea numerelor de transport: *A* — compartiment anodic; *C* — compartiment catodic; *M* — compartiment median; *R* — robinet; *mA* — miliampermetru; *D* — coulombmetru.

Presupunem că se determină numărul de transport al ionului Ag^+ într-o soluție de $AgNO_3$ de concentrație cunoscută; în acest caz, drept electrozi se folosesc două sîrme de argint izolate (fig. 23). Electrodul din tubul *A* este anodul, iar electrodul din tubul *C* servește drept catod. Se leagă aparatul cu sursa de curent, intercalînd în circuit un coulombmetru de argint *D*, și se lasă să treacă un curent de 0,01—

0,02 A, timp de 2—3 ore; nu trebuie să se prelungească electroliza prea mult timp, pentru a împiedica fenomenele de difuziune, care pot falsifica rezultatele. Utilizarea unui curent prea puternic ridică temperatura soluției și produce curenți de convecție care măresc difuziunea.

La sfîrșitul electrolizei, prin robinetul inferior R se scoate într-o fiolă $^2/_3$ din soluția care se găsește în tubul A; această soluție, care formează porțiunea anodică, se cîntărește și apoi se analizează. În altă fiolă se lasă să curgă restul soluției din tubul A și din tubul de legătură M; această porțiune formează soluția compartimentului median și concentrația sa nu trebuie să varieze dacă operația este bine condusă.

Argintul depus la catod se determină prin argintul depus în coulombmetru.

Calculul numărului de transport al ionului Ag^+. Soluția inițială conține 0,0018 g $AgNO_3$, respectiv 0,0011g Ag la 1 g soluție. După electroliză 20,09 g soluție anodică conțin 0,0623 g $AgNO_3$ adică 0,0397 g Ag.

În timpul electrolizei s-au depus pe catod 0,0322 g Ag și o cantitate identică a trecut în spațiul anodic, prin dizolvarea anodului.

Deci, după experiență 20,09—0,0623 = 20,03 g apă conțin 0,0397 g Ag.

Înainte de experiență 1 — 0,0018 = 0,9982 g apă conțineau 0,0011 g Ag, iar 20,03 g apă conțineau la început 0,02295 g Ag. Cantitatea de Ag în spațiul anodic a crescut deci cu 0,0397 — 0,0229 = 0,0168 g.

Dar, în același timp, prin dizolvarea anodului s-au adăugat 0,0322 g Ag. Pierderea spațiului anodic este deci de 0,0322 — 0,0168 = 0,0154 g Ag.

Rezultă

$$n_{Ag^+} = \frac{p_a}{i_p} = \frac{0{,}0154}{0{,}0322} = 0{,}478,$$

iar numărul de transport al ionului NO_3^-

$$n_{NO_3^-} = 1 - n_{Ag^+} = 1 - 0{,}478 = 0{,}522.$$

Metoda Hittorf modificată. Un aparat modern, întrebuințat în special la determinarea numerelor de transport ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, este schițat în fig. 24. Aparatul este format din două părți: un tub A în formă de U, prevăzut cu un robinet R_1 al cărui orificiu este de aceeași dimensiune cu tubul, și un tub drept C, prevăzut cu un robinet R_2, identic cu R_1; cele două tuburi se pot uni prin două ramuri laterale, printr-un șlif B. Tubul A formează spațiul anodic, iar tubul C — spațiul catodic; difuziunea între cele două spații este evitată datorită coturilor situate la partea inferioară a anodului și deasupra catodului. Anodul este o spirală de cupru, iar catodul este format din sîrmă de argint acoperită cu AgCl. Anodul este așezat mult mai sus decît catodul, pentru a evita schimburile de concentrație între cele două compartimente în timpul electrolizei. Se introduce soluția de analizat în vas și se leagă vasul la sursa de curent, intercalînd în circuit un coulombmetru de argint pentru a controla dacă nu se produc scurgeri de curent în timpul electrolizei; intensitatea curentului folosit este funcție de concentrația soluției. Cînd electroliza este considerată terminată se închid robinetele R_1 și R_2; lichidul care se găsește deasupra robinetului R_1 este soluția anodică, iar cel de sub robinetul

R_2 soluția catodică. Soluțiile se scot din aparat și se analizează. Partea centrală a soluției, dintre robinetele R_1 și R_2, care constituie compartimentul median, trebuie să-și păstreze concentrația inițială dacă operația a fost bine condusă.

Metoda Hittorf, deși foarte simplă, are dezavantajul de a nu putea evita complet difuziunea, ceea ce micșorează precizia rezultatelor; din cauza curentului foarte slab, variațiile de concentrație sînt slabe. În sfîrșit, această metodă nu ține seamă de hidratarea (solvatarea) ionilor în soluție, ceea ce este de asemenea o sursă de erori.

Metoda suprafeței mobile de separație. Metoda are la bază același principiu folosit (de Lodge și Whetam) la determinarea vitezei ionilor.

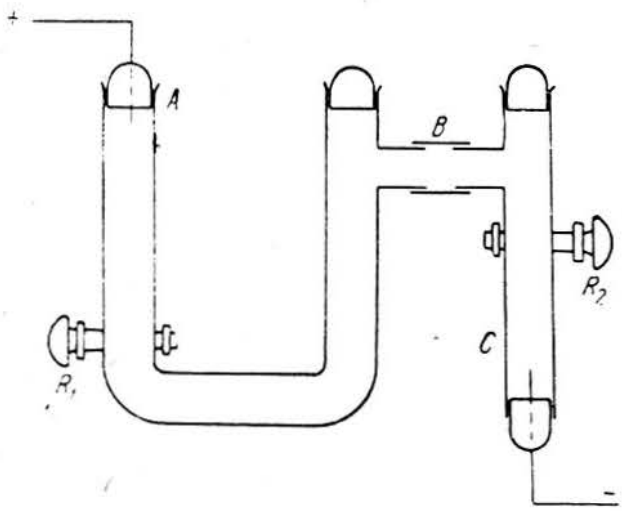


Fig. 24. Aparat Hittorf modificat.

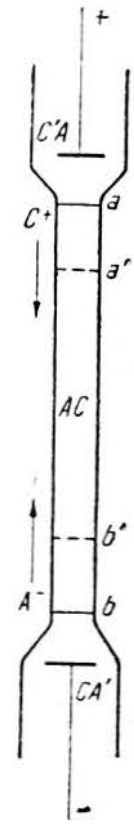


Fig. 25. Principiul determinării numerelor de transport cu metoda suprafeței mobile: *AC* — soluția de electrolit studiată; *CA'* și *C'A* — soluții indicatoare; *aa'* — deplasarea cationilor; *bb'* — deplasarea anionilor.

Soluția conținînd electrolitul CA care se studiază (pentru ușurință un electrolit uni-univalent) este așezată între alte două soluții de electroliți CA' și C'A, fiecare avînd deci un ion comun cu primul electrolit. Aceste două soluții se numesc *soluții indicatoare*. Soluțiile se așază în ordinea densităților, cea mai grea fiind la fund (fig. 25).

În soluția indicatoare C'A se introduce anodul, iar în soluția indicatoare CA' se introduce catodul. Condiția esențială pentru ca suprafețele de separație *a* și *b* să rămînă distincte este ca viteza ionului C'^+ să rămînă inferioară vitezei ionului C^+ și ca viteza ionului A'^- să rămînă inferioară vitezei lui A^-; în aceste condiții ionii C'^+ nu depășesc ionii C^+ în *a*, iar ionii A'^- nu depășesc ionii A^- în *b*, suprafețele de separație rămînînd nete.

Sub acțiunea cîmpului electric, suprafața *a* ajunge în *a'* într-un timp dat, în timp ce *b* ajunge în *b'*. Distanțele *aa'* și *bb'* depind, respectiv, de vitezele ionilor C^+ și A^-. Viteza absolută a unui ion este proporțională cu căderea de potențial care traversează soluția, iar această cădere de potențial depinde de rezistența soluției. Cum soluția

CA este omogenă, rezistența și căderea de potențial sînt uniforme pe toată lungimea. Ionii C^+ și A^- se deplasează deci sub influența unui potențial uniform, iar distanțele parcurse aa' și bb' sînt direct proporționale cu vitezele ionilor. Deci

$$n_c = \frac{u}{u+v} = \frac{aa'}{aa'+bb'} \text{ și } n_a = \frac{v}{u+v} = \frac{bb'}{aa'+bb'}. \qquad (12)$$

Suprafața mobilă de separație se poate determina prin diferența indicelui de refracție între cele două soluții; se așază o sursă de lumină în spatele tubului și se urmărește cu un catetometru variația suprafeței.

Kohlrausch a arătat că suprafața de separație este în special netă, cînd este îndeplinită condiția

$$cn' = c'n,$$

în care c și c' sînt concentrațiile ionilor necomuni la suprafețele de separație, iar n și n' — numerele lor de transport. Potrivirea concentrației soluțiilor indicatoare pentru ca această relație să se verifice face ca rezistența lor să permită în cele trei soluții căderile de potențial necesare pentru ca vitezele ionilor C^+ și C'^+ să fie egale pe una din suprafețele de separație, iar vitezele ionilor A^- și A'^- — pe cealaltă suprafață. Soluția CA rămîne omogenă între suprafețele de separație a' și b' și, în consecință, ionii C^+ și A^- se mișcă totdeauna sub același gradient de potențial.

Metode moderne. Metoda suprafeței mobile de separație a fost modificată și perfecționată de Mac Innes și colaboratorii săi, observînd deplasarea unei singure suprafețe de separație, ceea ce necesită numai o singură soluție indicatoare.

Calculul operației este următorul: la trecerea între cei doi electrozi a 96 500 C se va elibera cîte un echivalent-gram din fiecare ion; n_c echivalenți-gram cationi trec într-o direcție, în timp ce n_a echivalenți-gram anioni trec în direcție contrară. Fie V volumul soluției care conține un echivalent-gram electrolit; în timpul trecerii unui faraday, suprafața de separație corespunzătoare cationilor va străbate un volum Vn_c. Prin trecerea a Q coulombi suprafața de separație a cationilor va străbate un volum corespunzător la Vn_cQ/F. Acest volum poate fi determinat experimental, el fiind egal cu produsul dintre distanța parcursă l și suprafața S a secțiunii plane; rezultă

$$lS = \frac{QVn_c}{F}$$

sau

$$n_c = \frac{lSF}{QV}. \qquad (13)$$

Numărul de coulombi Q se poate determina introducînd în serie în circuitul de electroliză un coulombmetru; se calculează apoi numărul de transport din observațiile asupra deplasării suprafeței de

separație. În măsurătorile de precizie se face și corecția pentru variația de volum datorită migrației ionilor și reacțiilor chimice pe electrozi. Ecuația devine

$$n_c = \frac{1}{V}\left[\frac{ISF}{Q} - \Delta V\right], \tag{14}$$

unde ΔV este descreșterea volumului în spațiul catodic pentru 1 F.

În fig. 26 se reprezintă forma cea mai modernă a dispozitivului Mac Innes și Brighton; aparatul folosește *metoda suprafeței de separație tăiată;* el este format din două discuri B și C bine șlefuite și etanșe, care se pot roti în jurul centrului lor; în discul superior B este fixat vasul A conținînd un electrod, iar în discul inferior C este fixat tubul gradat D în care se deplasează suprafața de separație. Acest tub este reunit prin altă pereche de discuri E și F cu vasul G care conține al doilea electrod. Vasul A se umple cu soluția indicatoare astfel ca la orificiul inferior să se găsească o picătură sub linia de separație a celor două discuri. Soluția studiată se introduce în G și D, astfel ca o picătură să depășească discul inferior C. În acest scop discurile B și C sînt prevăzute cu două adînciturі nu prea mari d și d' care primesc excesul de picături. Prin rotirea discului B se așază vasul A exact deasupra tubului D, în poziția A'. În acest fel picăturile în exces se taie și formează o suprafață netă de separație; se presupune că soluția indicatoare are o densitate mai mică decît soluția de studiat; în caz contrar soluția indicatoare se introduce în vasul G și soluția de studiat în A.

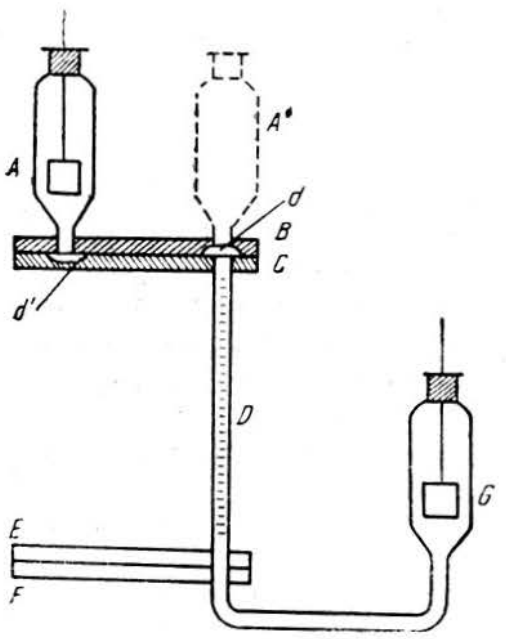


Fig. 26. Metoda suprafeței de separație tăiată.

Au fost propuse și alte dispozitive, printre care metoda de separație cu „dop de aer" este mai simplă dar mai puțin precisă.

Dacă măsurătorile sînt efectuate cu atenție, rezultatele obținute prin metoda suprafeței mobile de separație coincid cu cele ale lui Hittorf în limitele erorilor experimentale; numărul de transport al ionului K^+ face excepție, fiind puțin mai mic în metoda lui Hittorf.

Prin ambele metode se determină numerele de transport aparente.

Transportul apei de către ioni. Metoda Hittorf pornește de la principiul că în timpul migrației ionilor apa rămîne nemișcată; datorită hidratării, ionii transportă cu ei în timpul migrației molecule de apă legate, ceea ce duce la o schimbare suplimentară a concentrației și, deci, va influența și valoarea numerelor de transport.

Să presupunem că fiecare anion și cation sînt asociați cu m_a și m_c molecule de apă și să notăm cu n_a^R și n_c^R numerele de transport *reale* ale anionului și cationului, adică fracțiunea de curent totală transportată de fiecare dintre ioni. În timpul trecerii unui faraday cationii transportă $m_c n_c^R$ molecule de apă într-o direcție, iar anionii $m_a n_a^R$ molecule de apă, în direcție contrară; prin urmare, transportul final va fi

$$m_c n_c^R - m_a n_a^R = x, \tag{15}$$

în care x este numărul de moli de apă deplasată din compartimentul anodic în compartimentul catodic. Acest fenomen aduce deci o schimbare de concentrație a soluției, independent de sărăcirea ionică a celor două compartimente.

Pentru a cunoaște numărul de transport real ar trebui să se țină seamă de cantitatea de apă transportată de către ioni, lucru de care numerele de transport deduse după Hittorf nu ține seamă. Să presupunem că soluția inițială conținea M echivalenți-gram sare asociată cu M_e moli apă; prin dispariția a x moli apă din compartimentul *anodic* în timpul trecerii unui faraday, concentrația sării se va mări cu $\frac{M}{M_e} x$ echivalenți-gram. Numărul de transport real va fi deci mai mare decît cel aparent și, conform celor spuse, va fi

$$n_c^R = n_c^H + \frac{M}{M_e} x, \tag{16}$$

în care n_c^H este numărul de transport aparent (Hittorf). Un raționament analog arată că transportul apei produce o scădere de concentrație în compartimentul catodic; în acest caz, numărul de transport real al anionului va fi mai mic decît numărul lui Hittorf:

$$n_a^R = n_a^H - \frac{M}{M_e} x. \tag{17}$$

Dacă se determină cantitatea x de apă transportată se pot calcula numerele de transport reale, plecînd de la numerele lui Hittorf. Din relația (15) se obține

$$m_c = \frac{x}{n_c^R} + \frac{n_a^R}{n_c^R} \cdot m_a, \tag{18}$$

care arată că este posibil să se determine hidratarea relativă a celor doi ioni.

Pentru a determina pe x, care reprezintă cantitatea de apă transportată, s-a propus adăugarea la soluția electrolitului a unei substanțe de *referință* indiferentă, care nu se deplasează sub influența curentului; concentrația acestei substanțe variază deci cu transportul de apă și, în consecință, se poate calcula apa migrată x. La început s-a folosit zaharoza, care a dat rezultate slabe; rezultate ceva mai bune s-au obținut

cu rafinoză, care este perfect imobilă sub influența cîmpului electric și a cărei concentrație se poate determina foarte repede prin măsurători polarimetrice.

În ultimul timp se folosește ca substanță de referință ureea, care dă rezultate mult mai bune; determinarea concentrației ureei în cele două compartimente se face prin metode chimice. În tabela 17 se dau numerele de transport reale și aparente (după calculul lui Washburn, folosind rafinoza ca substanță de referință) ale ionilor alcalini din soluții de cloruri și al ionului H^+ din HCl, la 25°C, concentrația soluțiilor fiind de circa 1,25 n; cantitatea de apă transportată x este exprimată în moli la trecerea unui curent de 1 *F*.

Substituind aceste valori în ecuația (18) se formează sistemul de ecuații:

$$m_{H^+} = 0{,}28 + 0{,}185\ m_{Cl^-}$$
$$m_{Li^+} = 4{,}7 + 2{,}29\ m_{Cl^-}$$
$$m_{Na^+} = 2{,}0 + 1{,}61\ m_{Cl^-}$$
$$m_{K^+} = 1{,}3 + 1{,}02\ m_{Cl^-}$$
$$m_{Cs^+} = 0{,}67 + 1{,}03\ m_{Cl^-}$$

unde m_{H^+}, m_{Li^+}, m_{Na^+} etc. reprezintă valorile de hidratare (respectiv apa transportată); aceste valori nu pot fi determinate decît dacă se cunoaște valoarea de hidratare a unuia dintre acești ioni.

S-a calculat gradul de hidratare al ionilor pornind de la presupunerea că ionul Cl^- poate fi legat cu 0, 3, 4 sau 9 molecule de apă; în tabela 18 se dau rezultatele obținute.

Tabela 17

Numere de transport reale și aparente

	HCl	LiCl	NaCl	KCl	CsCl
n_c^H	0,820	0,278	0,366	0,482	0,485
n_c^R	0,844	0,304	0,383	0,495	0,491
x	0,24	1,5	0,76	0,60	0,53

Tabela 18

Gradul de hidratare al cîtorva ioni în raport cu hidratarea ionului clor

Cl^-	H^+	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	NH_4^+
0	0,3	4,7	2	1,3	0,7	—
3	0,9	12,6	7,4	4,1	3,8	4,4
4	1	14	8,4	5,4	4,7	13,0
9	2	25,3	16,6	10,5	9,9	—

Aceste valori relative permit clasificarea ionilor alcalini în ordinea hidratării descrescînde; rezultatele sînt în acord cu anomaliile observate la vitezele ionilor, după cum s-a arătat și la hidratare; ionii grei (de exemplu Ca^{2+}) sînt mai puțin hidratați decît ionii ușori (de exemplu Li^+).

O metodă experimentală mai recentă măsoară direct apa transportată în timpul electrolizei. Dispozitivul de lucru este format din două vase mici

(fig. 27) *A* și *C* închise, formînd spațiile anodic și catodic, legate la partea inferioară printr-un tub în mijlocul căruia se află o diafragmă de pergament *D*. Se determină variația volumului produsă în urma trecerii curentului; observațiile se fac măsurînd deplasarea lichidului în cele două tuburi capilare ale vaselor *A* și *C*. După ce se face corecția de volum datorită reacțiilor chimice, variația observată poate fi considerată ca provenind total din schimbul apei transportate de ioni. O influență oarecare o poate avea electroosmoza, datorită membranei de pergament, mai ales în soluțiile concentrate. În general, rezultatele coincid foarte bine cu valorile obținute de W a s h b u r n (tabela 17).

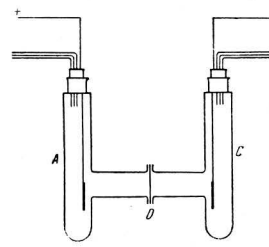


Fig. 27. Aparat pentru determinarea transportului de apă:
A — compartiment anodic; *C* — compartiment catodic; *D* — diafragmă.

Variația numerelor de transport. Numărul de transport al unui ion nu este o constantă definită; el depinde, așa cum reiese din relațiile (7), de ionul cu care este asociat; numărul de transport al unui ion este egal cu raportul dintre viteza ionului și suma vitezelor celor doi ioni.

Intensitatea curentului întrebuințat, deci și valoarea forței electromotoare, nu au, după cercetările lui Hittorf, nici o influență; el a constatat că numărul de transport este independent de diferența de potențial aplicată între cei doi electrozi, în limita erorilor experimentale. Aceasta se datorește faptului că variațiile vitezelor celor doi ioni sînt proporționale cu gradientul de potențial; acești factori pot fi deci neglijați, în schimb trebuie să se țină seamă de variația temperaturii și de concentrația soluției, care aduc modificări importante numerelor de transport.

Tabela 19

Numerele de transport ale cîtorva cationi în soluții 0,01 n

Temperatura °C	NaCl	KCl	HCl	$BaCl_2$	NH_4Cl	$AgNO_3$
0	0,387	0,493	0,846	0,437	0,489	0,461
10	—	0,495	0,840	—	—	—
18	0,397	0,496	0,833	—	0,492	0,471
30	0,404	0,498	0,822	0,444	0,495	0,481
50	—	—	0,801	0,475	—	—
96	0,442	—	0,748	—	—	—

Influența temperaturii asupra numerelor de transport. Cum viteza unui ion depinde de temperatură, iar diferiți ioni pot fi influențați diferit de acest factor, este just să se admită că numărul de transport variază cu temperatura. În tabela 19 se dau numerele de transport ale cationilor cîtorva cloruri și al azotatului de argint în soluții 0,01 n. Se observă că numărul de transport al ionului K^+ variază foarte puțin cu temperatura, în timp ce numărul

de transport al ionului Na^+ și mai ales al ionului H^+ prezintă variații importante. Se observă că numerele de transport mai mici decît 0,5 cresc cu temperatura, în timp ce numerele de transport mai mari decît 0,5, scad cu temperatura; prin urmare, cel puțin pentru electroliții uni-univalenți, numerele de transport tind spre valoarea medie 0,5, adică o dată cu creșterea temperaturii se produce o uniformizare a vitezei ionilor; acest mod de comportare poate fi atribuit gradului mare de hidratare al ionilor cu viteză mică (lenți) și descreșterii gradului de hidratare cu ridicarea temperaturii.

Influența concentrației asupra numerelor de transport. Influența concentrației este foarte complexă și poate varia între valori mici și mari. În tabela 20 se dă influența concentrației, la 18°C, asupra numărului de transport al cationilor unor electroliți uzuali, la diluții între 0,005 și 1 n.

Tabela 20

Influența concentrației asupra numărului de transport al cationilor cîtorva electroliți

Electrolitul	Concentrația							
	0,005 n	0,01 n	0,02 n	0,05 n	0,1 n	0,3 n	0,5 n	1,0 n
NaCl	0,396	0,396	0,396	0,395	0,393	0,388	0,382	—
KCl (25°)	0,490	0,490	0,490	0,4899	0,4898	0,4894	0,4888	0,4882
LiCl	—	0,332	0,328	0,320	0,313	0,299	—	—
HCl	0,832	0,833	0,833	0,834	0,835	0,838	0,840	—
$CdBr_2$	0,430	0 430	0,430	0,430	0,429	0,389	0,350	—
CdJ_2	0,445	0,444	0,442	0,396	0,296	0,046	0,003	—
$CdSO_4$	—	0,389	0,384	0,374	0,364	0,340	0,323	—
$CuSO_4$	—	—	0,375	0,375	0,373	0,348	0,327	—
$BaCl_2$ (25°)	—	0,440	0,437	0,431	0,425	0,416	0,398	0,379
K_2SO_4 (25°)	—	0,483	0,485	0,487	0,489	0,491	0,491	—
$AgNO_3$ (25°)	—	0,468	0,465	0,466	0,468	—	—	—
KNO_3 (25°)	—	0,508	0,508	0,509	0,510	0,512	—	—

Din tabelă se observă că numerele de transport ale cationilor electroliților uni-univalenți cresc cu scăderea concentrației pînă la 0,02 n, după care rămîn constante la scăderea în continuare a concentrației; micile abateri observate se datoresc hidratării.

La electroliții ternari variațiile sînt mult mai mari și nu se datoresc numai hidratării, ci sînt cauzate probabil de prezența, la concentrații mai ridicate, a ionilor complecși sau intermediari, care au viteze cu totul diferite de acelea ale ionilor simpli; cu descreșterea concentrației acești ioni se disociază în componentele lor simple și dispar probabil complet la diluții mari. Existența ionilor complecși și intermediari în soluții de electroliți de tipuri superioare a fost demonstrată de mulți cercetători; astfel, Bredig a arătat că la concentrații mari soluția de acetat de magneziu cuprinde ionii $Mg(CH_3COO)_4^{2-}$ și $Mg(CH_3COO)^+$, care migrează spre anod sau spre catod.

În general, în soluții diluate variația este mai slabă și tinde către o valoare limită constantă n_0, care ar reprezenta numărul de transport la diluție infinită; pentru exprimarea numărului de transport în funcție de concentrație s-a propus următoarea relație:

$$n = n_0 - A\sqrt{c}, \tag{19}$$

în care n este numărul de transport al ionului la concentrația c; n_0 — numărul de transport al ionului la diluție infinită (obținut prin extrapolare), iar A — o constantă. Cu toate că această relație se aplică soluțiilor diluate, ea nu este aplicabilă clorurii de bariu în soluții diluate și altor electroliți la concentrații mai ridicate. Mai corectă și mai generală este relația (20), care se aplică și la concentrații mai mari:

$$n = \frac{n_0 + 1}{1 + B\sqrt{c}} - 1, \tag{20}$$

în care B este o constantă pentru electrolitul dat; această ecuație poate fi scrisă și sub forma

$$\frac{n_0 + 1}{n + 1} = 1 + B\sqrt{c} \tag{21}$$

și prin urmare reprezentarea grafică a curbei $n_0 + 1/(n+1)$ în funcție de $\sqrt{c}$ trebuie să fie o linie dreaptă, fapt confirmat experimental în numeroase cazuri.

Ecuația (20) poate fi scrisă sub formă de serie de puteri:

$$n = n_0 - (n_0 + 1)\,Bc^{1/2} + (n_0 + 1)\,B^2c + (n_0 + 1)\,B^3c^{3/2} + \ldots$$

Dacă c este mic, adică în cazul soluțiilor diluate, cînd se pot neglija toți termenii următori termenului care-l cuprinde pe c, această expresie trece în ecuația (19), deoarece mărimea $n_0 + 1$ este constantă.

Valorile numerelor de transport menționate în tabelele 19 și 20 arată că pentru majoritatea sărurilor neutre numerele de transport ale anionilor și cationilor au valori foarte apropiate de valoarea medie 0,5. Excepție fac ionii puternic hidratați ca, de exemplu, ionul litiu, care are o mobilitate scăzută și un număr de transport mic, precum și ionii H^+ și OH^-, ale căror numere de transport, foarte mari, oscilează în jurul valorilor 0,82 și 0,81; valoarea ridicată a numerelor de transport n_{H^+} și n_{OH^-} se datorește vitezei anormale a celor doi ioni. În cap. VI, Conductibilitatea electroliților, se dă explicarea acestor viteze anormale.

Cînd ionii H^+ și OH^- se vor afla în soluție sau se vor forma prin electroliză, vor lua parte la transportul curentului în detrimentul celorlalți ioni; acest lucru explică pentru ce, cînd într-un electrolit apare un acid sau o bază liberă, ionii H^+ sau OH^- tind să se substituie celorlalți ioni în transportul curentului.

Numerele de transport în amestecurile de electroliți. Cercetările făcute în această direcție sînt puțin numeroase și la efectuarea lor au fost folosite ambele metode experimentale: metoda Hittorf și metoda suprafeței mobile de separație.

În metoda Hittorf numerele de transport se determină cu ajutorul relațiilor (10) și (10 a):

$$n_c = \frac{p_a}{p_a + p_c} = \frac{p_a}{p_f} \text{ și } n_a = \frac{p_c}{p_a + p_c} = \frac{p_c}{p_f},$$

în care, cum s-a arătat, p_a și p_c sînt pierderile anodice și catodice.

Generalizînd această expresie pentru o soluție conținînd cationii C', C'', ... și anionii A', A'', ..., numărul de transport al cationului C', de exemplu, va fi

$$n_{C'} = \frac{p_{a,C'}}{(p_{a,C'} + p_{a,C''} ...) + (p_{c,A'} + p_{c,A''} + ...)} \qquad (22)$$

Pierderile anodice și catodice se determină prin analiza spațiilor anodice și catodice înainte și după electroliză.

În încercările în care s-a folosit metoda suprafeței mobile de separație s-au studiat mai amănunțit amestecurile de cloruri alcaline și acid clorhidric, utilizînd pentru obținerea unei suprafețe de separație mai nete un anod de cadmiu.

După un timp oarecare de la începerea electrolizei se observă două suprafețe de separație: o suprafață de separație mai depărtată, datorită hidrogenului, a cărui mobilitate este foarte mare, și care se formează între amestecul de clorură și acid clorhidric, pe de o parte, și soluția clorurii metalului alcalin prin care au migrat ionii H^+, pe de altă parte. După viteza de deplasare a acestei suprafețe de separație se determină numărul de transport al ionului H^+ în amestecul de electroliți. A doua suprafață de separație, care se deplasează mult mai încet, se formează între soluția de clorură alcalină și soluția indicatoare de $CdCl_2$. După viteza de deplasare a acestei suprafețe nu se poate determina numărul de transport al ionului alcalin; aceasta determinare se face separat, determinînd numărul de transport al ionului Cl^-. Deoarece suma numerelor de transport ale celor trei ioni, H^+, Cl^-, ion alcalin, trebuie să fie egală cu unitatea, se determină indirect și numărul de transport al ionului alcalin în amestec.

Numere de transport anormale. În numeroase cazuri, variația numerelor de transport cu concentrația este cu totul anormală în raport cu majoritatea celorlalți ioni; astfel este cazul ionului Cd^{2+} în soluții de CdJ_2 așa cum se vede și din tabela 20. În soluții cu concentrații mai mici decît 0,05 n numărul de transport este normal; în soluții mai concentrate el scade pînă la 0 și poate deveni chiar negativ, ceea ce înseamnă că în soluțiile concentrate cadmiul este transportat de curent în direcție contrară celei normale, sub forma probabilă a unui ion complex cu sarcină negativă. În soluțiile diluate, unde transportul ionilor este normal, iodura de cadmiu este disociată în ioni simpli:

$$CdJ_2 \rightleftarrows Cd^{2+} + 2J^-$$

În soluțiile concentrate, moleculele nedisociate de CdJ_2 adiționează ionii J^- cu formarea unui ion complex negativ:

$$CdJ_2 + 2J^- \rightleftarrows [CdJ_4]^{2-}$$

În acest mod o cantitate importantă, și cu atît mai mare cu cît soluția este mai concentrată, este transportată spre anod, și numărul de transport al ionului Cd^{2+} scade; cînd ionii $[CdJ_4]^{2-}$ și Cd^{2+} transportă în sensuri contrare cantități egale de electricitate, numărul de transport al ionului Cd^{2+} este zero. În soluții foarte concentrate, unde toți ionii J^- sînt fixați ca ioni $[CdJ_4]^{2-}$, curentul este transportat numai de ionii Cd^{2+} și $[CdJ_4]^{2-}$; cum viteza ionilor $[CdJ_4]^{2-}$ este mai mare, numărul de transport aparent al ionilor Cd^{2+} devine negativ.

Cazuri asemănătoare se observă la electroliza bromurii de cadmiu, cum și la alți electroliți, mai ales în medii neapoase. Aceste variații se explică, de asemenea, prin formarea ionilor complecși în soluții concentrate.

CAPITOLUL VI

CONDUCTIBILITATEA ELECTROLIȚILOR

A. CONDUCTIVITATEA

Conductibilitatea electrolitică este o proprietate importantă și caracteristică a electroliților; fiind de natură ionică, ea va depinde de concentrația ionilor în soluție, adică de gradul de disociere al electrolitului, de numărul de sarcini purtate de ioni și de viteza cu care aceștia transportă curentul în soluție, de la un electrod la celălalt.

Rezistivitate și conductivitate. Datorită polarizării electrozilor, legea lui Ohm nu se aplică la electroliți; însă forța contraelectromotoare apare la suprafața de contact a electrozilor cu soluția de electrolit și nu în interiorul acesteia. Dacă se va lua deci o fracțiune de electrolit $A - B$, ale cărui extremități nu sînt în contact cu electrozii, și dacă se notează cu E diferența de potențial între A și B, cu R — rezistența fracțiunii de electrolit și cu I — intensitatea curentului care-l străbate, conform legii lui Ohm rezultă $E=RI$ (fig. 28).

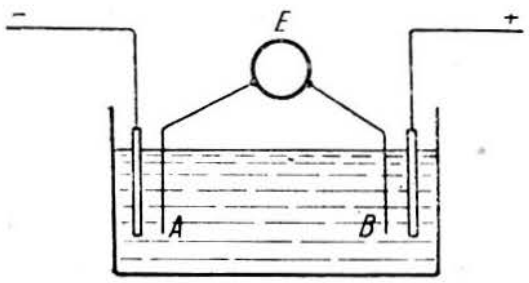


Fig. 28. Legea lui Ohm și rezistența electroliților:

$A-B$ — fracțiune de electrolit fără contact cu electrozii; E — diferența de potențial între A și B.

Legea se poate aplica și unei fracțiuni de electrolit în contact cu electrozii, cu condiția să se evite fenomenele de polarizare, făcînd să treacă un curent slab și de scurtă durată. Deci, *deși legea lui Ohm nu este aplicabilă celulelor de electroliză, ea este aplicabilă electroliților.* Pentru un conductor electrolitic se va putea deci scrie, ca și pentru un conductor metalic, $E=IR$ sau $I=E/R$.

Rezistența unui electrolit este egală, ca și aceea a unui conductor metalic, cu $R = \rho \frac{l}{S}$, unde l este lungimea conductorului lichid, S — secțiunea conductorului lichid și ρ — un coeficient care depinde de natura electrolitului, numit *rezistivitate* sau *rezistență specifică.*

Conductanța C a electrolitului va fi inversă rezistenței R, adică

$$C = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \gamma \frac{S}{l}, \qquad (1)$$

în care γ, inversul rezistenței specifice, este *conductivitatea* sau *conductibilitatea specifică;* ea se măsoară în *mho* (invers ohmului) sau *siemens.*

În electrochimie, pentru caracterizarea conductorilor electrolitici, se folosește aproape exclusiv noțiunea de conductivitate.

Se poate da o semnificație fizică noțiunii de conductivitate, considerînd un conductor la extremitățile căruia se aplică o diferență de potențial de 1 V; în acest caz legea lui Ohm devine

$$I = \frac{1}{R} = C.$$

Pentru un cub cu latura de 1 cm relația (1) devine

$$C = I = \gamma,$$

deci *conductivitatea este intensitatea curentului care străbate o secțiune de electrolit cu latura de 1 cm sub o tensiune de 1 V.*

Raportînd curentul care traversează cubul și la timp, se mai poate spune:

Conductivitatea este cantitatea de electricitate care traversează într-o secundă o secțiune de 1 cm² de electrolit sub o tensiune de 1 V, adică intensitatea curentului, exprimată în amperi, este numeric egală cu conductivitatea exprimată în $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Conductivitatea electroliților este mult mai mică decît a conductorilor metalici.

Determinarea experimentală a conductivității electrolitice. Metoda cea mai practică, folosită în majoritatea cazurilor, este o modificare a metodei Wheatstone pentru determinarea rezistenței la conductorii metalici.

Puntea Wheatstone (fig. 29) este formată dintr-un paralelogram cu patru rezistențe: trei dintre ele — R_1, R_2, R_3, — sînt rezistențe cunoscute, iar x este rezistența necunoscută care trebuie determinată.

Pe una din diagonalele paralelogramului se leagă un galvanometru, iar pe cealaltă, o sursă de curent continuu *P.* Prin variația rezistențelor R_1, R_2 și R_3 se stabilește poziția de echilibru pentru care acul galvanometrului rămîne la zero.

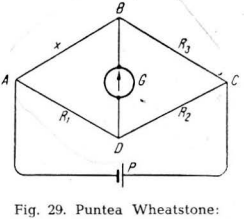


Fig. 29. Puntea Wheatstone:
x — rezistența necunoscută; R_1, R_2, R_3 — rezistențe cunoscute; G — galvanometru; P — acumulator.

Cînd galvanometrul este la zero, punctele *B* și *D* trebuie să fie la același potențial electric. Să admitem că polul pozitiv al acumulatorului este legat în *A;* curentul care ajunge în punctul *A* se bifurcă, o parte mergînd prin *ADC* și o parte prin *ABC.* Fie I_1 intensitatea curentului în conductorul *ADC,* și I_2, aceea în conductorul

ABC. Fie E_{AB} căderea de potențial între punctele A și B, și E_{AD} căderea de potențial între punctele A și D; din cele spuse rezultă:

$$E_{AB} = E_{AD} \text{ și } E_{DC} = E_{BC}$$

deoarece punctele B și D sînt la același potențial.

Dar conform legii lui Ohm

$$E_{AD} = R_1 I_1 ; \; E_{AB} = xI_2 \text{ sau } R_1 I_1 = xI_2.$$

De asemenea

$$E_{DC} = R_2 I_1 ; \; E_{BC} = R_3 I_2 \text{ sau } R_2 I_1 = R_3 I_2$$

de unde, împărțind cele două relații, rezultă

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{x}{R_3} \text{ sau } x = R_1 \frac{R_3}{R_2}. \qquad (2)$$

Metoda aceasta, folosită fără modificări la determinarea rezistenței soluțiilor de electroliți, a dat rezultate greșite datorită fenomenelor de electroliză și de polarizare a electrozilor, fenomene produse de curentul continuu, la trecerea acestuia prin vasul în care se află electrolitul a cărui rezistență se măsura. Aceste rezultate false au fost interpretate la început în sensul că legea lui Ohm nu se aplică la electroliți.

Încercări ulterioare, folosind un volum mare de soluție, electrozi nepolarizabili și un curent continuu foarte slab, au dat rezultate satisfăcătoare la determinarea conductivității cîtorva electroliți; metoda aceasta nu este sigură și nici generală.

Kohlrausch (în 1868) a propus ca în locul curentului continuu să se folosească un curent alternativ slab, de frecvență înaltă.

Metoda Kohlrausch. Folosind un curent alternativ în locul curentului continuu, Kohlrausch a pornit de la ideea fundamentală că un curent alternativ de frecvență înaltă (1 000 Hz) împiedică complet apariția oricărui fenomen de electroliză sau de polarizare, deoarece fiecare impuls de curent este complet anihilat de impulsul următor, cu condiția ca curentul alternativ să fie simetric; în acest fel sînt compensate toate variațiile de concentrație care pot avea loc la trecerea curentului.

Ca sursă de curent se întrebuințează o bobină de inducție care poate da un curent alternativ slab de frecvență înaltă; bobina este alimentată de unul sau două acumulatoare. În sistemele moderne, așa cum se arată mai departe, se înlocuiește bobina de inducție cu un oscilator acustic, mult mai comod și capabil să dea rezultate mai precise.

Ca instrument de zero s-a folosit la început un galvanometru bifilar, iar mai tîrziu, un telefon care, într-o formă perfecționată, este dispozitivul cel mai des utilizat pentru identificarea curentului alternativ la determinarea conductivității electrolitice.

Telefonul T (fig. 30) este legat la cele două capete a și b ale unei punți cu fir (așa-numita *punte metrică*), formată dintr-o riglă de 1 m divizată în milimetri, pe care este întinsă o sîrmă de constantan sau, mai bine, de platin-iridiu, perfect calibrată și omogenă, și care servește

drept rezistență. Pe această punte alunecă un cursor mobil *d*, care împarte puntea în două rezistențe variabile; dacă sîrma este perfect omogenă pe toată întinderea, rezistențele sînt proporționale cu lungimile.

În circuitul *ac* se introduce un vas special *C*, numit *celulă de rezistență* sau *celulă de conductibilitate*, care conține electrolitul a cărui rezistență x se măsoară. În circuitul *bc* se leagă o rezistență de mare precizie *R*, de obicei o cutie de rezistență, a cărei valoare se stabilește după necesitățile experienței. În sfîrșit, între cursorul *d* și punctul *c*, situat între rezistențele *R* și x, se intercalează sursa de curent alternativ.

În felul acesta se obține o punte identică cu puntea Wheatstone, formată din rezistențele x, *R*, R_1 și R_2, străbătute de curentul alternativ.

Se deplasează cursorul *d* la dreapta și la stînga, pînă se găsește punctul în care extincția sunetului este completă (sau intensitatea este minimă) în receptorul telefonic; deoarece este foarte greu să se obțină în telefon o extincție completă, din cauza fenomenelor de polarizare care totuși mai au loc, se caută poziția lui *d* pentru care intensitatea curentului este minimă; de cele mai multe ori acest punct se obține prin interpolarea a două citiri în jurul punctului de echilibru. Polarizarea fiind funcție de intensitatea curentului, se recomandă să se utilizeze un curent cît mai slab, care să producă în telefon un sunet cît mai ascuțit.

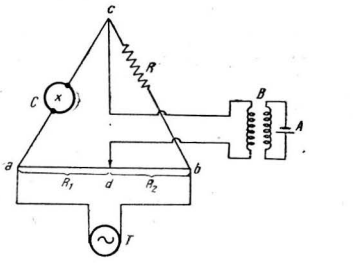


Fig. 30. Puntea de conductibilitate Kohlrausch:

ab — fir metalic de 1 m; *C* — celulă de conductibilitate; x — rezistența necunoscută a soluției de analizat; *R* — rezistență cunoscută; R_1 — rezistența porțiunii *ad*; R_2 — rezistența porțiunii *db*; *A* — acumulator de 2—4 V; *B* — bobină de inducție; *d* — cursor mobil; *T* — telefon.

La poziția punctului zero se poate aplica celor patru rezistențe relația de echilibru (2) a punții Wheatstone, adică

$$x R_2 = RR_1, \text{ de unde } x = \frac{R_1}{R_2} R. \qquad (3)$$

În practică se caută să se dea rezistenței *R* o valoare cît mai apropiată de x; în acest caz, punctul *d* se va găsi aproximativ la mijlocul punții, iar erorile comise la măsurare vor fi mult mai mici decît în cazul în care acest punct s-ar găsi în apropierea uneia din extremități.

Cele trei valori R_1, R_2 și *R* fiind cunoscute, se determină x, care reprezintă rezistența electrolitului cuprins între cei doi electrozi ai celulei de conductibilitate. Pentru a determina rezistivitatea electrolitului se pornește de la relația

$$x = \rho \frac{l}{S} \quad \text{sau} \quad \frac{1}{\rho} = \frac{1}{x} \cdot \frac{l}{S}.$$

Cum prin definiție $1/\rho = \gamma$, rezultă

$$\gamma = \frac{1}{x} \cdot \frac{l}{S}. \qquad (4)$$

Raportul l/S, numit constanta celulei de conductibilitate, reprezintă raportul dintre distanța dintre cei doi electrozi și suprafața electrozilor celulei de conductibilitate, și se determină printr-o metodă indirectă, experimentală, în modul următor: se introduce în vas soluția unui electrolit cu conductivitatea cunoscută (de exemplu o soluție 1 n de KCl) și se determină ca mai sus rezistența sa x_0 în celula de conductibilitate.

Se știe însă că

$$x_0 = \rho_0 \frac{l}{S} \quad \text{sau} \quad \frac{l}{S} = \frac{x_0}{\rho_0} = x_0 \gamma_0; \qquad (5)$$

x_0 este cunoscut, fiind determinat prin măsurare; γ_0 — conductivitatea soluției introdusă pentru etalonare — este cunoscută și se găsește în tabele; deci, valoarea constantei aparatului este determinată. Această valoare se determină o dată pentru totdeauna pentru o celulă de rezistență.

În tabela 21 se arată conductivitatea soluțiilor de clorură de potasiu, în funcție de temperatură și concentrație.

Tabela 21

Conductivitatea soluțiilor de clorură de potasiu, în funcție de temperatură și concentrație

Concentrația soluției	Temperatura, °C		
	0	18	25
1 n	0,06541	0,09922	0,11180
0,1 n	0,00715	0,01119	0,01280
0,05 n	0,00152	0,00239	0,00276
0,01 n	0,00077	0,001225	0,001413
0,001 n		0,001259	

Vase pentru determinarea conductivității electrolitice. După cum s-a arătat mai sus, la determinarea conductivității se folosesc vase numite celule de conductibilitate, în care se introduce electrolitul; aceste vase sînt construite dintr-o sticlă greu solubilă (de exemplu pirex sau cuarț) și au un volum de aproximativ 50 ml. Se cunosc diferite forme practice de celule de conductibilitate (fig. 31): forma *1* este folosită în scopuri de laborator obișnuite și este unul din tipurile cele mai răspîndite; vasul de forma *2* este mai comod pentru cercetări tehnice, ca și vasul în formă de pipetă *3* din figură.

În interiorul vasului sînt fixați doi electrozi, în general de platină platinată, care fac contactul între electrolit și restul circuitului; pentru lichidele slab conducătoare distanța dintre electrozi este mică, pe cînd pentru lichidele bune conducătoare distanța este mai mare. Electrozii trebuie să fie foarte bine fixați, pentru că o deviere cît de mică aduce o variație a distanței *l* dintre electrozi și, în consecință, schimbă constanta vasului l/S, constituind astfel o mare sursă de erori de măsurare.

Deoarece electrozii de platină lustruită sînt polarizați chiar de curentul alternativ, se folosesc electrozi de platină platinată (un strat fin de negru de platină); suprafața mare a platinei fin divizate micșorează densitatea reală a curentului, înlăturînd forța electromotoare de polarizare și micșorînd influența capacității. Platinarea se face electrolitic;

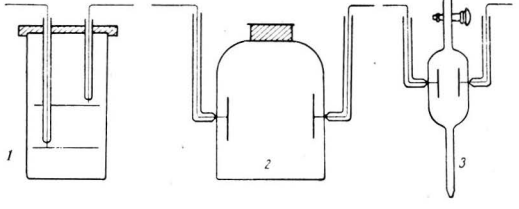


Fig. 31. Diferite forme practice de celule de conductibilitate:
1 — celulă cu electrozi orizontali; *2* — celulă cu electrozi verticali și capacitate mare; 3 — celulă cu electrozi verticali apropiați, de capacitate mică.

în vasul de conductibilitate se introduce o soluție conținînd 3% H_2 $[PtCl_6]$ și 0,025% acetat de plumb; se leagă electrozii la un acumulator de 4 V și se trece curentul prin soluție 8—10 min, schimbînd din minut în minut sensul curentului; se înlocuiește apoi soluția cu apă distilată și se spală sub curent, schimbînd apa pînă se îndepărtează complet urmele de clor sau de electrolit.

În numeroase cazuri, negrul de platină are o acțiune catalitică negativă asupra substanțelor din soluție, modificînd concentrația soluției; în acest caz se folosesc fie electrozi de platină platinată calcinați la roșu, ceea ce le dă o culoare cenușie, fie electrozi de platină platinată și curent alternativ de frecvență foarte înaltă.

La alegerea vaselor pentru determinări precise trebuie să se țină seamă de mai mulți factori. Eroarea datorită polarizării este determinată, după Kohlrausch, de valoarea E_p^*/fR^2, în care E_p este forța electromotoare de polarizare, R — rezistența electrolitului din vas, iar f — frecvența curentului. Dacă fR^2, respectiv f și R, sînt mult mai mari decît E_p^*, eroarea de polarizare devine neglijabilă. Pentru a nu stînjeni auditia în telefon, frecvența curentului este limitată la 4 000 Hz. Mărimea lui R nu poate depăși 50 000 Ω în cele mai fine aparate, deoarece nu se poate face echilibrarea punții. Pentru rezistențe mici se folosesc electrozi platinați, însă sub anumite limite (sub 1 000 Ω) precizia scade.

Cum conductivitatea electroliților variază între 10^{-1} și 10^{-7} Ω^{-1} cm^{-1}, pentru măsurători vor trebui cel puțin trei vase de dimensiuni diferite, cu constante diferite.

Un alt factor care poate provoca erori este încălzirea soluției în timpul trecerii curentului; pentru evitarea acestui fenomen s-au propus

vase cu volum mai mare sau vase în formă de tuburi lungi și subțiri, în care are loc un schimb de căldură suficient cu exteriorul. În cazul soluțiilor cu rezistență mare, aceste vase prezintă o micșorare aparentă a constantei vasului, cu atît mai mare, cu cît rezistența este mai mare, fenomen cunoscut sub numele de *„efect Parker"*. Cu cît tubul este mai larg și distanța dintre electrozi mai mică, constanta vasului este mai mică; în aceste vase efectul Parker este slab, iar constantele vaselor nu

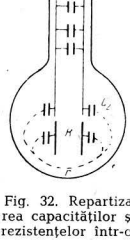


Fig. 32. Repartizarea capacităților și rezistențelor într-o celulă de conductibilitate:
C_1 și C_2 — capacități;
R și r — rezistențe.

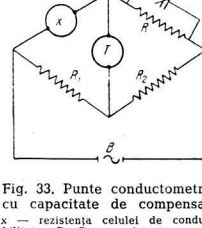


Fig. 33. Punte conductometrică cu capacitate de compensare:
x — rezistența celulei de conductibilitate; R_1, R_2 — rezistențe cunoscute ale punții; R — rezistență cu capacitate de compensare; C' — condensator variabil; T — telefon; B — sursă de curent.

depind practic de frecvența curentului alternativ și de rezistența electrolitului ca în primul caz. La vasele largi cu electrozi scufundați (fig. 31,2) nu se observă efectul Parker, însă există alte surse de erori, ca de exemplu apariția unei capacități a celulei; fig. 32 dă o reprezentare a localizării rezistențelor și capacităților. Rezistențele R_1 și R_2 (fig. 33) ale punții sînt lipsite de inductanță proprie și capacitate; rezistența R este construită astfel încît să nu posede inductivitate proprie, însă are o capacitate C. Echilibrul acestor rezistențe complexe ar trebui să se facă tot cu ajutorul unei rezistențe complexe, pentru ca telefonul să poată da o extincție totală a sunetului la punctul de echilibru. Prin urmare, dacă γ este capacitatea rezistenței x, în ecuația de echilibru a punții se vor înlocui R și x respectiv prin:

$$R + j\left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right) \text{ și } x + j\left(L'\omega - \frac{1}{\gamma\omega}\right), \text{ unde } j = \sqrt{-1}.$$

L și L' sînt inductivitățile proprii (considerate în acest caz nule), iar ω este pulsația: $\omega = 2\pi f$, unde f este frecvența. Cele două valori devin respectiv

$$R - \frac{j}{C\omega} \text{ și } x - \frac{j}{\gamma\omega}.$$

Pentru ca cei doi termeni să se anuleze, trebuie ca $CR = \gamma x$, de unde

$$\frac{R}{x} = \frac{\gamma}{C}.$$

Echilibrul punții va fi deci realizat dacă se satisfac cele două condiții

$$\frac{R}{x} = \frac{R_1}{R_2} = \frac{\gamma}{C}. \tag{5a}$$

În acest scop se șuntează rezistența R cu *un condensator variabil* C'. Condensatorul variabil C' se reglează în așa fel, încît să se obțină în telefon un sunet de intensitate minimă, ușor sezisabil; în acest mod se determină într-o oarecare măsură capacitatea proprie atît a electrozilor cît și a celorlalte părți ale vasului, necesară unei bune determinări.

Pentru a îndepărta curenții paraziți, păstrînd în același timp avantajele vaselor largi la determinările în soluții de concentrații diferite, Shedlowski a construit un vas special cu electrozi perforați de formă conică, iar firele de contact ale electrozilor cît mai depărtate, pentru a evita apariția capacității. Vasul este utilizat la determinarea precisă a conductivității soluțiilor diluate de electroliți tari.

Reglarea temperaturii; termostate. Conductivitatea electroliților crește cu temperatura; coeficientul de temperatură are o valoare destul de mare, aproape 2% pentru un grad.

Variația conductivității cu temperatura poate fi determinată cu relația:

$$\gamma_\theta = \gamma_0(1 + \alpha\theta + \beta\theta^2),$$

în care γ_0 este conductivitatea la 0°C, α și β — doi coeficienți care variază cu natura substanței considerate și θ — temperatura la care se calculează conductivitatea; valorile α și β se găsesc calculate în tabele.

Pentru a putea determina conductivitatea cu o precizie de 0,02%, temperatura trebuie menținută constantă cu o precizie de 0,01°C. În acest scop celulele de conductibilitate se introduc într-un termostat reglat pentru o anumită temperatură, constantă.

Termostatele în care se folosește drept lichid de termostatare apa nu sînt cele mai indicate, deoarece apa avînd o conductivitate relativ mare, poate produce scurgeri de curent, ceea ce constituie o sursă de erori. De cele mai multe ori drept lichid de termostatare se folosește uleiul de vaselină, care nu este conductor electric.

Celula de conductibilitate cu soluția de studiat se introduce în termostat, se lasă să stea pînă ce soluția atinge temperatura termostatului și apoi se face măsurătoarea.

Aparate pentru determinarea conductivității eletrolitice. În practică, pentru determinarea conductivității electrolitice se folosesc aparate (punți) de diferite forme, toate bazîndu-se pe principiul clasic.

Unele aparate au, în locul punții metrice, un tambur de porțelan cu diametrul de 12 cm și grosimea de 5—6 cm, pe care este înfășurată

sîrma de rezistență; tamburul se rotește în jurul axei sale, iar sîrma este în permanență în contact cu o mică rotiță care servește drept cursor mobil. Aparatul a fost utilizat pentru prima oară de *B. S. Iacobi.*

Alte aparate au rigla scurtă, cu scară logaritmică.

La unele aparate valoarea conductivității se citește direct pe punte, folosind o anumită celulă de conductibilitate.

Se cunosc și unele aparate industriale, funcționînd direct la rețea, în care punctul de echilibru este indicat de o treflă (indicator) catodică, în loc de telefon.

Construcția aparatelor poate să ducă la numeroase surse de erori, datorită capacității și inductanței proprii a circuitului care difuzează curentul alternativ în cele două ramuri; din această cauză nu se poate obține o extincție completă în telefon și poate fi falsificată chiar poziția de echilibru.

Aceste dezavantaje se evită într-o mare măsură cu diferite metode, dintre care cele mai eficace sînt indicate mai jos.

Firele de conexiuni ce merg în sens contrar trebuie să fie cît mai apropiate și paralele.

Se leagă la pămînt diferitele părți ale aparaturii; în acest caz, telefonul trebuie să fie la potențialul pămîntului, deoarece în caz contrar capacitatea care apare între bobinele telefonului și experimentator produce scurgeri de curent.

În sfîrșit, pentru îndepărtarea interacțiunilor electrostatice între diferitele părți ale aparaturii s-a propus așezarea de ecrane metalice cu priză la pămînt; ecranizarea trebuie făcută simetric, pentru că în caz contrar între punte și pămînt apar alte capacități neechilibrate.

Surse de curent alternativ. Bobina de inducție are numeroase dezavantaje, printre care citãm: produce zgomot și în consecință împiedică o bună audiție în telefon; formează un curent alternativ asimetric, favorizînd astfel apariția fenomenelor de polarizare.

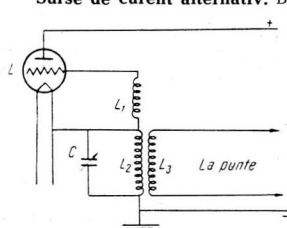


Fig. 34. Generator de ton, cu triodă:
L — triodă; L_1, L_2 — bobine; *C* — condensator variabil; L_3 — bobină de ieșire.

Pentru măsurători precise, sursa cea mai indicată este un generator de înaltă frecvență (un oscilator acustic cu tuburi electronice), care produce un curent sinusoidal simetric cu o frecvență constantă care poate fi reglată în limitele 160—4 200 Hz.

Unul din generatoarele de acest tip este reprezentat în fig. 34. În circuitul grilei triodei *L* se găsește bobina L_1, cu inductanță proprie corespunzătoare, unită cu bobina L_2 la care se leagă în paralel condensatorul variabil C.

Bobina de ieșire L_3 este legată prin inducție cu bobina L_2, efectuînd astfel transmiterea vibrațiilor generate spre puntea de conductibilitate.

Avantajele generatorului cu triodă sînt: preț relativ mic, nu produce nici un zgomot de fond în timpul funcționării și dă un curent sinusoidal simetric cu o frecvență constantă; în măsurătorile de conductivitate se folosesc de obicei frecvențe între 1 000 și 3 000 Hz. Cu un telefon bine reglat pentru frecvența curentului alternativ al oscilatorului se pot detecta curenți de ordinul 10^{-9} A.

Telefonul este considerat pînă în prezent ca cel mai bun instrument de zero în măsurătorile de conductivitate; sensibilitatea sa poate fi apreciabil mărită prin adăugarea unui amplificator cu lampă, ceea ce este foarte important pentru soluțiile foarte diluate, cu rezistență mare, unde echilibrul punții este greu de obținut. În fig. 35 se reprezintă schema unui tip simplu de amplificator cu lampă. Puntea de conductibilitate este legată direct la primarul transformatorului P; L este tubul electronic; H — instrumentul de zero, iar C — un condensator.

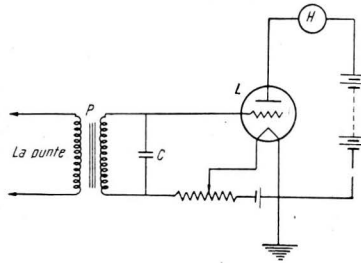


Fig. 35. Amplificator de joasă frecvență:
P — transformator; L — tub electronic; H — instrument de zero; C — condensator.

Pentru a evita erori datorite capacităților și acțiunilor electrostatice, se leagă aparatura la pămînt și se ecranează piesele principale.

Pentru măsurători analitice tehnice se poate folosi ca sursă de curent alternativ curentul de la rețeaua obișnuită cu frecvența de 50 Hz, iar ca instrument de zero, un galvanometru pentru curentul alternativ.

Solvenți folosiți la determinarea conductivității. Solventul cel mai utilizat la formarea soluțiilor de electroliți fiind apa, se dă o atenție deosebită pregătirii apei pentru determinarea conductivității.

În stare pură apa este un foarte bun dielectric; prezența impurităților (NH_3, CO_2, urme de substanțe solubile dizolvate din pereții recipientului, praf) imprimă apei o conductivitate suficientă pentru a fi o sursă de erori, în special pentru soluțiile diluate ale electroliților tari, cum și pentru soluțiile electroliților slabi, a căror conductivitate este mică și de multe ori de același ordin de mărime ca și conductivitatea apei impure; în afară de aceasta, diferite reacții chimice între impurități și electrolit pot modifica concentrația acestuia, ceea ce constituie de asemenea o sursă de erori în măsurătorile de conductivitate.

De aceea, este preferabil să se întrebuințeze o apă cît mai pură, așa-numita „apă de conductibilitate". Apa cea mai pură a fost

obținută (de Kohlrausch în 1894) prin 42 distilări separate, sub presiunea joasă; această apă avea o conductivitate de $0{,}043 \cdot 10^{-6}\,\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, la 18°C; ea nu se poate păstra și este și foarte greu de preparat.

Se poate prepara o apă extrapură, cu conductivitatea de 0,5—0,6 · $\cdot 10^{-6}\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ la 18°C, distilînd o apă distilată destul de pură, la care se adaugă o cantitate mică de permanganat de potasiu sau reactiv Nessler; distilarea se face în balon de Jena, iar vaporii sînt condensați într-un refrigerent fie de cositor pur, fie de sticlă Jena; dacă dopurile sînt de plută trebuie învelite în staniol. Îndepărtarea bioxidului de carbon, care este problema cea mai importantă, se face cu ajutorul unui refrigerent prin care, în timpul condensării vaporilor de apă, se trece un curent puternic de aer curat, sau se condensează în refrigerent o parte însemnată din vaporii de apă distilată, în timp ce restul trece mai departe cu impuritățile gazoase. Această apă își păstrează puritatea ridicată numai dacă se evită contactul cu aerul.

Pentru determinările obișnuite de conductivitate se poate folosi o apă cu conductivitatea de $0{,}8 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, la 18°C; această apă, care conține puțin bioxid de carbon dizolvat, se numește „apă în echilibru" și poate fi considerată ca satisfăcătoare pentru majoritatea lucrărilor de conductibilitate care cer o oarecare precizie. Pentru măsurătorile de conductivitate cu caracter analitic este suficientă și apa avînd conductivitatea de $1 \cdot 10^{-6}\,\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, la 18°C.

Solvenții neapoși se purifică bine prin distilare, prin această operație îndepărtîndu-se și urmele de umiditate care pot avea o influență extrem de mare, mai ales cînd substanța conține ioni H^+, NH_4^+, OH^-; în acest caz erorile produse de prezența urmelor de apă în măsurătorile de conductivitate pot fi foarte mari.

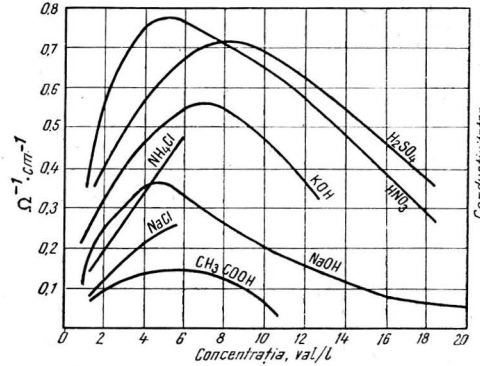


Fig. 36. Variația conductivității electrolitice cu concentrația.

Variația conductivității cu concentrația. Conductivitatea soluțiilor de electroliți crește cu concentrația, așa cum rezultă din fig. 36, pînă la un maxim, apoi începe să scadă. Apariția maximului depinde de natura sării și aproape în toate cazurile maximul apare la concentrații ridicate sau chiar foarte ridicate, ca, de exemplu, în cazul H_2SO_4 și KOH.

În adevăr, trebuie să se țină seamă că în cazul cînd datorită concentrației se mărește numărul de molecule ale electrolitului în unitatea de volum, precum și numărul de ioni din soluție, acțiunea electrostatică interionică (v. cap. III, Electroliți tari) crește. În acest caz se exercită două acțiuni antagoniste, care influențează asupra aceluiași factor: numărul ionilor liberi din soluție.

Atît timp cît numărul ionilor liberi crește cu concentrația, conductivitatea crește; cînd rezistența de frictiune și atracțiile interionice se măresc prea mult, conductivitatea scade.

B. CONDUCTIVITATEA ECHIVALENTĂ

Conductivitatea echivalentă. Conductorii electrolitici se deosebesc de conductorii metalici și prin faptul că valoarea conductivității lor variază foarte mult cu concentrația; pentru a putea compara conductibilitățile a doi electroliți este deci necesar să ne referim la conductivitatea a două soluții care conțin cantități echivalente de electrolit, de exemplu 1 val (echivalent-gram) la V cm^3 solvent.

Conductibilitatea acestui sistem se numește conductivitate echivalentă Λ_V la diluția V: *conductivitatea echivalentă măsoară puterea conductoare a tuturor ionilor ce rezultă din disocierea unui echivalent-gram de substanță, dizolvată într-un volum de V cm^3 soluție.*

Pentru a putea defini puterea conductoare a tuturor ionilor produși de 1 val electrolit la diferite concentrații se poate presupune că soluția conținînd 1 val electrolit este cuprinsă între doi electrozi mari la distanța de 1 cm, însă pe măsură ce diluția crește, se admite că și suprafața electrozilor crește, astfel încît să cuprindă între ei, întotdeauna, volumul corespunzător unui echivalent-gram electrolit.

Cum conductibilitatea specifică (conductivitatea) este conductibilitatea unui cub cu muchia de 1 cm, cînd diluția crește numărul de unități care conduc curentul în 1 cm^3 scade și, cu toate că substanța dizolvată este disociată mai mult, conductivitatea scade. Din contră, conductivitatea echivalentă, adică prin definiție conductibilitatea tuturor ionilor unui echivalent-gram dizolvat în volumul V, crește o dată cu diluția, deoarece disocierea este din ce în ce mai puternică și numărul ionilor independenți care conduc curentul este din ce în ce mai mare; în consecință, *conductivitatea echivalentă crește cu diluția.*

Valoarea conductivității echivalente se calculează plecînd de la conductivitate; deoarece, așa cum s-a presupus mai sus, cei doi electrozi imaginari sînt la distanța de 1 cm, volumul de V cm^3 soluție va corespunde unei suprafețe de V cm^2.

Conductanța C a întregii soluții va fi $C = \varkappa \frac{S}{l}$; cum $S = V$ cm² și $l = 1$ cm, rezultă $C = \varkappa V$.

Prin definiție $C = \Lambda_V$; deci $\Lambda_V = \varkappa V$. (6)

Se obișnuiește deseori să se noteze diluția cu Φ și atunci relația (6) devine

$$\Lambda = \varkappa \Phi. \quad (7)$$

Deoarece dimensiunea lui $\varkappa$ este $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, din relațiile (6) și (7) reiese că dimensiunea lui Λ este $\Omega^{-1} \cdot cm^2$.

Din relațiile (6) și (7) rezultă: *conductivitatea echivalentă este egală în valoare numerică cu produsul dintre conductivitate și diluție* (numărul de cm³ soluție care cuprind un echivalent-gram substanță).

Dar prin definiție $\Phi = \frac{1}{c}$ și înlocuind în relația (7) se obține

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{c}, \quad (8)$$

adică: *conductivitatea echivalentă este egală în valoare numerică cu raportul dintre conductivitate și concentrație* (echivalenți-gram substanță dizolvată în unitatea de volum).

Uneori, în locul conductivității echivalente se folosește *conductivitatea molară* Λ_m, adică conductibilitatea unei soluții conținînd o moleculă-gram de substanță dizolvată în V cm³; la electroliții uni-univalenți Λ și Λ_m sînt identici.

S-a efectuat un mare număr de determinări experimentale asupra conductivității echivalente a electroliților; în tabela 22 se indică o serie de valori, considerate ca cele mai precise, ale conductivităților echivalente ale cîtorva electroliți, la diferite diluții, la 18°C. Din compararea valorilor obținute rezultă următoarele:

Variația conductivității echivalente cu schimbarea concentrației depinde mai mult de tipul electrolitului decît de natura sa specifică. În cazul electroliților uni-univalenți, ca de exemplu acidul clorhidric, hidroxizii alcalini, sărurile halogenate ale metalelor alcaline, scăderea conductivității echivalente cu creșterea concentrației nu este prea mare.

Pe măsură ce valența ionilor este mai mare, scăderea conductivității echivalente cu creșterea concentrației devine apreciabilă. Electroliții cu tipuri de valențe intermediare, ca de exemplu K_2SO_4, electrolit uni-bivalent, au proprietăți intermediare. Toți aceștia sînt electroliți tari.

Electroliții slabi au o comportare deosebită: la concentrații mai mari conductivitatea echivalentă este foarte mică, ceea ce este și caracteristica electroliților slabi; însă, o dată cu scăderea concentrației, conductivitatea echivalentă crește într-o măsură foarte mare. Astfel, conductivitatea echivalentă a acidului acetic, care în soluție 0,1 n este 5,2 $\Omega^{-1} \cdot cm^2$, ajunge pentru concentrația de 0,0001 n la 131,6 $\Omega^{-1} \cdot cm^2$, iar la diluție infinită atinge 390,7 $\Omega^{-1} \cdot cm^2$.

Tabela 22

Conductivitatea echivalentă a unor electroliți, la diferite diluții, la 18°C

Electrolitul	Concentrația							
	1 n	0,1 n	0,05 n	0,02 n	0,01 n	0,005 n	0,001 n	0,0005 n
HCl	301	391,32	399,09	407,24	412,00	415,80	421,36	422,74
KCl	98,27	128,96	133,37	138,34	141,27	143,55	146,95	147,81
NaJ	—	108,78	112,79	116,70	119,24	121,25	124,25	125,36
NaOH	170	221	227	233	237	240	245	246
$AgNO_3$	—	109,14	115,24	121,41	124,76	127,20	130,51	131,36
$\frac{1}{2}$ $BaCl_2$	—	105,19	111,48	119,09	123,94	128,02	134,34	135,96
$\frac{1}{2}$ $NiSO_4$	—	50,8	59,2	72,3	82,7	93,2	113,1	118,7
$\frac{1}{3}$ $LaCl_3$	—	99,1	106,2	115,3	121,8	127,5	137,0	139,6
$\frac{1}{4}$ $K_4[Fe(CN)_6]$	—	97,87	107,7	122,82	134,83	146,09	167,24	—
CH_3COOH	1,32	5,2	7,36	11,57	16,20	22,80	48,63	131,6
NH_4OH	0,89	3,3	4,6	—	9,6	13,20	28	38

În ce privește electroliții intermediari, ca de exemplu acidul triclor-acetic, curba variației conductivității echivalente se găsește între curba electroliților slabi (de exemplu, acidul acetic) și curba electroliților tari (de exemplu, clorura de bariu).

Conductivitatea echivalentă limită. Conductivitatea echivalentă crește cu diluția soluției; ea tinde către o limită cînd concentrația tinde către zero (cînd diluția tinde către infinit); în acest caz, curba variației conductivității echivalente este asimptotică la diluții foarte mari (fig. 37).

Această limită a conductivității echivalente a fost numită *conductivitate echivalentă limită* și se notează cu Λ_0 (sau Λ_∞ în notație clasică).

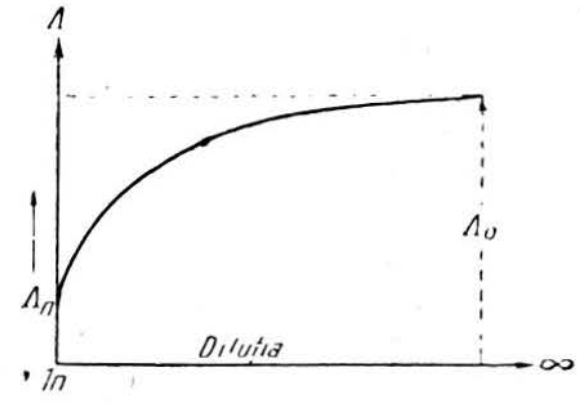


Fig. 37. Variația conductivității echivalente cu diluția.

S-au propus numeroase metode pentru determinarea conductivității echivalente limită prin extrapolarea valorilor experimentale ale conductivităților echivalente. La electroliții tari, cele mai multe metode se bazează pe relația empirică a lui Kohlrausch:

$$\Lambda = \Lambda_0 - ac^n, \qquad (9)$$

în care Λ este conductivitatea echivalentă a soluției la concentrația c, iar a și n sînt constante. Valoarea lui n este aproximativ egală cu 0,5, ceea ce corespunde cu concluziile teoriei moderne a conductibilității; astfel, relația (9) devine

$$\Lambda = \Lambda_0 - a\sqrt{c}. \qquad (10)$$

Se pot obține rezultate satisfăcătoare pentru Λ_0 din datele experimentale obținute pentru Λ la diluții mai mari, reprezentînd grafic conductivitatea echivalentă ca o funcție de rădăcina pătrată a concentrației și efectuînd apoi extrapolarea liniară pentru concentrația zero. Cercetările moderne au arătat că nici o metodă de extrapolare simplă, cum ar fi cea reprezentată de relația (10), nu poate duce la rezultate precise. În cazul electroliților slabi, unde creșterea conductivității echivalente la diluții mari este foarte puternică și bruscă, metoda nu se poate aplica.[1])

O metodă mai indicată se bazează pe relația simplificată a lui Onsager (v. mai departe Teoria modernă a conductibilității). Electroliții tari în soluții moderat diluate sînt complet disociați și pot atinge repede valoarea Λ_0, iar pe de altă parte, valoarea lui Λ se îndepărtează foarte încet de Λ_0 cînd concentrația crește, și anume proporțional cu rădăcina pătrată a concentrației și nu cu concentrația, cum se întîmplă în cazul electroliților slabi.

Tabela 23

Conductivitatea echivalentă limită a cîtorva electroliți, la 25°C

Electrolitul	Λ_0	Electrolitul	Λ_0	Electrolitul	Λ_0	Electrolitul	Λ_0
KCl	149,82	HCl	426,16	NaJ	126,91	CH_3COOH	390,72
NaCl	126,42	NaOH	248,11	$\frac{1}{2}BaCl_2$	159,98	NH_4OH	271,4
$AgNO_3$	133,32	KOH	271,52	$\frac{1}{2}MgSO_4$	132,86	$CH_2ClCOOH$	489,52
KNO_3	144,92	KCl	149,86	$\frac{1}{3}LaCl_3$	145,94	$\frac{1}{4}K_4[Fe(CN)_6]$	184

Pentru electroliții intermediari ca, de exemplu, pentru soluțiile sărurilor în solvenți cu constantă dielectrică mică, se poate aplica extrapolarea, cum se arată mai departe. În tabela 23 sînt date conductivitățile echivalente limită ale cîtorva electroliți, la 25°C.

[1]) Rezultate satisfăcătoare se pot obține cu relația $\frac{c\Lambda}{c(\Lambda - \Lambda_0)} = K + D\,(c\Lambda)^m$, propusă de Kraus și Bray, unde K, D, m și Λ_0 sînt constante.

Conductivitatea echivalentă minimă. Prin definiție, conductivitatea echivalentă crește cu diluția; în multe cazuri se întîmplă însă fenomenul invers, și anume conductivitatea echivalentă scade cu diluția, mai ales în medii neapoase. Acest fenomen, studiat de S a h a n o v, este cunoscut sub numele de *disociație electrolitică anormală;* factorii care produc disociația anormală sînt: viscozitatea, volumul, constanta dielectrică, modificarea numărului de perechi de ioni datorită variației constantei dielectrice, ca consecință a naturii solventului, hidratarea (solvatarea ionilor), precum și modificările în viteza ionilor.

Cercetările mai recente au arătat importanța pe care o are constanta dielectrică a solventului în apariția acestui fenomen. În solvenți cu constantă dielectrică mai mare decît 30, conductivitatea echivalentă a electroliților urmează aceleași legi ca și conductivitatea echivalentă a soluțiilor apoase; diferențele observate nu sînt principiale, ci diferă numai ca valoare numerică. Cînd constanta dielectrică a solventului este mai mică decît 30, se observă diverse anomalii ale conductivității echivalente, ca, de exemplu, scăderea acesteia cu diluția; apoi, la o anumită concentrație conductivitatea echivalentă trece printr-un minim, pentru că după aceeea să varieze în mod obișnuit. În alte cazuri, ca de exemplu în cazul soluțiilor de KJ în bioxid de sulf lichid, sau al iodurii de tetrapropil-amoniu în diclor-metan, conductivitatea echivalentă trece printr-un maxim și printr-un minim, în special în soluții diluate.

W a l d e n, studiind variația conductivității echivalente în solvenți cu constanta dielectrică mai mică decît 30, ajunge la concluzia că minimele observate sînt funcție de concentrație și de constanta dielectrică a solventului. Notînd cu c concentrația substanței pentru care se observă un minim al conductivității echivalente, iar cu D — constanta dielectrică a solventului, rezultă

$$c = KD^3. \tag{11}$$

Valoarea constantei K este independentă de natura solventului și depinde de substanța dizolvată; din relația (11) se vede că în solvenți cu constanta dielectrică mare minimele nu pot apare decît la concentrații ridicate; chiar în cazul cînd aceste concentrații ar putea fi obținute, apariția minimelor nu este observabilă, deoarece este mascată de alți factori. Relația empirică a lui Walden a căpătat mai tîrziu o bază teoretică.

Numeroase cercetări experimentale au putut arăta clar dependența dintre variația conductivității echivalente cu concentrația și constanta dielectrică; astfel, această dependență a fost arătată foarte sugestiv de F u o s s și K r a u s la soluțiile de azotat de tetraizoamil-amoniu în amestecuri de apă-dioxan, a căror constantă dielectrică varia între 78 și 2,2.

În tabela 24 se arată dependența între constanta dielectrică a solventului și conductivitatea echivalentă a electrolitului, folosind ca electrolit picratul de tetraetil-amoniu și picratul de tetraizoamil-amoniu în diferiți solvenți.

Tabela 24

Dependența între constanta dielectrică a solventului și conductivitatea echivalentă a electrolitului

Solventul	D	t, °C	Electrolitul	Λ_0	Λ_V $V=1\,000$	Λ_V / Λ_0
Apă	81	18	Picrat de tetra-etil-amoniu	53,3	51,4	0,965
Alcool metilic	36	25	Idem	103	96,1	0,933
Acetonitril	35	25	Idem	163,8	152	0,923
Alcool etilic	25	25	Idem	51,45	43,8	0,852
Acetonă	20,7	25	Idem	177,3	148,1	0,835
Metil-etil-acetonă	17,8	25	Idem	139,7	113,5	0,812
Metil-amină	10	—15	Idem	182	—	(0,28)
Etil-amină	6,17	0	Idem	165	0,75	0,045
Cloroform	4,95	25	Idem	105	0,16	0,0015
Eter	4,30	0	Picrat de tetra-izoamil-amoniu	150	—	0,001
Pentaclor-etan	3,76	25	Idem	19	0,013	0,0007
Triclor-etilenă	3,42	25	Idem	75	0,01	0,0001
Benzen	2,10	72	Idem	117	—	—

Legea migrației independente a ionilor. Kohlrausch, comparînd conductivitățile echivalente limită ale sărurilor, obținute prin extrapolarea curbelor $\Lambda = f(\sqrt{c})$, a observat unele regularități ca, de exemplu, cele de mai jos.

Diferența conductivităților echivalente limită pentru fiecare pereche de ioni electropozitivi (cationi) este aceeași, oricare ar fi anionul asociat (I, tabela 25).

Tabela 25

Diferența dintre conductivitățile echivalente limită pentru diferite perechi de ioni

Electrolitul	λ^1_0	Electrolitul	λ^2_0	$\lambda^1_0 - \lambda^2_0$
		I. *Pentru cationi*		
KCl	130,1	NaCl	108,99	21,11
KNO_3	126,5	$NaNO_3$	105,33	21,17
KJO_3	98,49	$NaJO_3$	77,42	21,07
K_2SO	133	Na_2SO_4	111,9	21,1
		II. *Pentru anioni*		
LiCl	98,88	$LiNO_3$	95,18	3,7
NaCl	108,99	$NaNO_3$	105,32	3,67
KCl	130,10	KNO_3	126,50	3,60

Diferența conductivităților echivalente limită pentru fiecare pereche de ioni electronegativi (anioni) este independentă de cationul asociat (II, tabela 25).

Aceste regularități, observate atît pentru perechile de cationi cît și pentru cele de anioni, se pot explica prin faptul că în acest caz fiecare ion condiționează o parte determinată din conductivitatea echivalentă limită a electrolitului, independent de natura celuilalt ion care se găsește în soluție. Acest mod de interpretare a condus la formularea următoarei legi, cunoscută sub numele de *legea migrației independente a ionilor: conductivitatea echivalentă limită este suma a doi termeni care, pentru un anumit solvent și o temperatură determinată, sînt caracteristici unul anionului, iar celălalt cationului.*

Cei doi termeni care compun conductivitatea echivalentă limită sînt numiți *conductivități ionice limită;* conductivitatea limită a cationului se notează cu Λ_c și conductivitatea limită a anionului cu Λ_a. Se poate deci scrie

$$\Lambda_0 = \Lambda_c + \Lambda_a. \tag{12}$$

Să căutăm semnificația fizică a celor doi termeni Λ_c și Λ_a. La diluție infinită toți ionii electrolitului iau parte la transportul curentului; prin urmare, în soluțiile de diferiți electroliți care conțin fiecare cîte 1 echivalent-gram de electrolit, la diluție infinită trebuie să se afle cantități echivalente de ioni. Sarcina ionică totală este aceeași, iar diferențele dintre conductivitățile echivalente limită pot fi atribuite numai vitezelor diferite ale ionilor electroliților. Conductivitatea echivalentă limită trebuie să fie condiționată de *mobilitatea* celor două tipuri de ioni, adică de *viteza ionilor care se mișcă sub acțiunea unui curent de 1 V/cm:*

$$\Lambda_0 = K(u + v) = Ku + Kv. \tag{13}$$

În această relație u și v reprezintă viteza cationului și a anionului, iar K este o constantă comună tuturor electroliților. Pentru determinarea lui K să considerăm 1 echivalent-gram electrolit binar uni-univalent la diluție infinită și fie u și v viteza pe secundă imprimată cationilor și anionilor de o diferență de potențial de 1 V. Ambii ioni fiind monovalenți, sarcinile lor vor fi egale, și anume fiecare ion-gram va avea o sarcină de F coulombi; cantitatea de electricitate transportată de un cation-gram va fi uF coulombi pe secundă spre catod (în sensul pozitiv), iar cea transportată de un anion-gram va fi de vF coulombi pe secundă în sens contrar.

Conductivitatea echivalentă limită reprezintă prin definiție tocmai cantitatea de curent transportată într-o secundă de toți ionii sub o diferență de potențial de 1 V/cm; conductivitatea electrolitică fiind o funcție aditivă, se poate scrie

$$\Lambda_0 = uF + vF, \tag{14}$$

adică $K = F$ și deci

$$\Lambda_c = uF \quad \text{și} \quad \Lambda_a = vF. \tag{15}$$

Conductivitatea ionică limită este o valoare constantă pentru fiecare ion și pentru fiecare solvent, și variază numai cu temperatura.

În tabela 26 se dau conductivitățile ionice limită ale cîtorva ioni simpli și complecși, la temperatura de 25°C, în $\Omega^{-1} \cdot cm^2$.

Tabela 26

Conductivitățile ionice limită ale unor ioni simpli și complecși, la 25°C

Cationul	λ_c	Cationul	λ_c	Anionul	λ_a	Anionul	λ_a
H^+	349,82	$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	59,50	OH^-	198	Acetat	40,9
K^+	73,52	$\frac{1}{2}Ba^{2+}$	63,64	Cl^-	76,34	Propionat	35,8
Na^+	50,11	$\frac{1}{2}Sr^{2+}$	59,46	Br^-	78,4	Butirat	32,6
Ag^+	61,92	$\frac{1}{2}Mg^{2+}$	53,06	J^-	76,8	Valerianat	29
Li^+	36,69	$\frac{1}{3}La^{3+}$	69,6	NO_3^-	71,44	ClO_4^-	68,0
NH_4^+	73,4	$\frac{1}{3}[Co(NH_3)_6]^{3+}$	102,3	HCO_3^-	44,48	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	79,8
Tl^+	74,7	$\frac{1}{3}Al^{3+}$	45	Formiat	52	$\frac{1}{3}[Fe(CN)_6]^{3-}$	101,0
						$\frac{1}{4}[Fe(CN)_6]^{4-}$	110,5

După cum se poate vedea din relațiile (15), conductivitățile ionice limită, ca și conductivitatea echivalentă limită, se pot determina ușor dacă se cunosc vitezele absolute ale ionilor; aceste valori se determină fie pe cale experimentală, așa cum s-a arătat la migrația ionilor sau, mai bine, cu ajutorul numerelor de transport.

Conductivitatea echivalentă limită și numerele de transport. După cum s-a arătat [v. relațiile (7) pag. 115], numerele de transport ale anionului și cationului sînt

$$n_c = \frac{u}{u+v} \quad \text{și} \quad n_a = \frac{v}{u+v}.$$

Înlocuind pe u și v cu valorile lor din relațiile (15) și ținînd seamă de relația (12) se obține

$$n_c = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_a + \Lambda_c} = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} \text{ și } n_a = \frac{\Lambda_a}{\Lambda_a + \Lambda_c} = \frac{\Lambda_a}{\Lambda_0},$$

de unde

$$\Lambda_c = n_c \Lambda_0 \text{ și } \Lambda_a = n_a \Lambda_0. \tag{16}$$

Dacă valorile numerelor de transport și ale conductivității echivalente ale unei sări sînt cunoscute, cu ajutorul relației (16) și prin extrapolarea rezultatelor experimentale se poate calcula conductivitatea ionică (la diluție infinită).

Se pot folosi două metode de extrapolare.

Se extrapolează separat conductivitatea echivalentă și numerele de transport pentru diluție infinită; produsul celor două valori va fi egal cu conductivitatea ionică limită, Λ_i. În tabela 27 se arată conductivitatea ionică limită a ionului Cl^-, la 25°C, pornind de la patru cloruri; media este 76,32 $\Omega^{-1} \cdot cm^2$. În tabelă n^0 arată valoarea numărului de transport la diluție infinită.

A doua metodă folosește valorile produsului $n_c \Lambda$ care apoi se extrapolează pentru diluții infinite; în tabela 28 se dă conductivitatea echivalentă a ionului clor la diferite concentrații; aceste rezultate, reprezentate grafic ca funcții de $n_{Cl}\Lambda$ și apoi extrapolate pentru diluții infinite, duc la o conductivitate ionică limită a ionului Cl^- egală cu 76,3 $\Omega^{-1} \cdot cm^2$.

Tabela 27

Conductivitatea limită a ionului clor în diverși electroliți, la 25°C

Electrolitul	n^0Cl-	Λ_0	Λ_{Cl-}
HCl	0,1790	426,16	76,28
LiCl	0,6633	115,03	76,30
NaCl	0,6035	126,45	76,31
KCl	0,5097	149,86	76,40

O metodă mult mai precisă se bazează pe ecuația lui Onsager, studiată mai departe la teoria modernă a conductibilității electrolitice.

Cunoscînd valoarea exactă pentru ionul clor, se pot ușor determina conductivitățile ionice limită ale ionilor H^+, Li^+, Na^+, K^+ etc., dacă valorile conductivității echivalente limită sînt cunoscute, aplicînd relația $\Lambda_0 = \Lambda_c + \Lambda_a$. Pe baza acestor date se pot calcula și conductivitățile ionice ale altor anioni și cationi; în acest mod au fost calculate valorile arătate în tabela 26.

O importanță deosebită constă în faptul că conductivitățile echivalente ale ionului clor în cele patru sări sînt, după cum se arată în tabela 28, aproape egale în soluții de concentrații egale și, în special, în soluții diluate; acest fapt susține presupunerea că legea migrației

independente a ionilor este valabilă și pentru soluțiile diluate ale electroliților tari, la concentrații echivalente.

Tabela 28

Conductivitatea echivalentă a ionului clor la diferite concentrații

Electrolitul	Concentrația			
	0,01 n	0,02 n	0,05 n	0,1 n
HCl	72,06	70,62	68,18	65,98
LiCl	72,02	70,52	67,96	65,49
NaCl	72,05	70,54	67,92	65,58
KCl	72,07	70,56	68,03	65,79

Viteza absolută și numerele de transport. Viteza absolută a ionilor unui electrolit, la diluție infinită și sub un gradient de potențial de 1 V/cm, se poate calcula cu ajutorul numerelor de transport și al conductivității echivalente limită a electrolitului; conform ecuațiilor (15)

$$\Lambda_c = uF \text{ și } \Lambda_a = vF ;$$

înlocuind în relația (16) rezultă

$$uF = n_c \cdot \Lambda_0 \text{ și } vF = n_a \cdot \Lambda_0$$

de unde

$$u = \frac{n_c \Lambda_0}{F} \text{ și } v = \frac{n_a \Lambda_0}{F} . \qquad (17)$$

Prin urmare, *viteza unui ion este egală cu produsul dintre conductivitatea echivalentă limită a unei sări conținînd ionul dat și numărul de transport al ionului în sarea considerată, împărțit la un faraday*. De exemplu, vitezele absolute ale ionilor Ag^+ și NO_3^- la diluție infinită se calculează astfel: conductivitatea echivalentă limită a $AgNO_3$ este 115,8, la 18°C, iar numărul de transport al ionului Ag^+ în $AgNO_3$ la diluție infinită este 0,466. Introducînd în relația (17) se obține

pentru ionul Ag^+: $u = \frac{115,8 \cdot 0,466}{96\,500} = 0,000559 = 5,59 \cdot 10^{-4}$ cm/s;

la fel, pentru ionul NO_3^- : $v = 0,000638 = 6,38 \cdot 10^{-4}$ cm/s.

În tabela 29 se indică vitezele absolute ale anionilor și cationilor mai des întîlniți în practică.

Aplicații ale conductibilității ionice. Dintre numeroasele aplicații se pot menționa ca mai importante următoarele:

1. *Calculul conductivității echivalente limită la electroliții slabi*. S-a arătat că conductivitatea echivalentă limită Λ_0 a electroliților slabi nu poate fi determinată prin extrapolare ca la electroliții tari, din cauza variației anormale a conductivității echivalente la diluții foarte mari. Λ_0 se poate determina însă ușor prin calcul,

Tabela 29

Vitezele absolute ale unor anioni și cationi, la diluție infinită și 18°C

Cationul	u_0, cm/s	Cationul	u_0, cm/s	Anionul	v_0, cm/s	Anionul	v_0, cm/s
H^+	$32{,}4 \cdot 10^{-4}$	Ag^+	$5{,}59 \cdot 10^{-4}$	OH^-	$18{,}02 \cdot 10^{-4}$	SCN^-	$5{,}86 \cdot 10^{-4}$
Cs^+	$6{,}98 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{2}Sr^{2+}$	$5{,}59 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	$7{,}64 \cdot 10^{-4}$	ClO_3^-	$5{,}69 \cdot 10^{-4}$
Rb^+	$6{,}84 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	$5{,}34 \cdot 10^{-4}$	Br^-	$6{,}97 \cdot 10^{-4}$	MnO_4^-	$5{,}53 \cdot 10^{-4}$
Tl^+	$6{,}78 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{2}Zn^{2+}$	$4{,}84 \cdot 10^{-4}$	J^-	$6{,}85 \cdot 10^{-4}$	JO_4^-	$4{,}94 \cdot 10^{-4}$
NH_4^+	$6{,}68 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{2}Cd^{2+}$	$4{,}76 \cdot 10^{-4}$	Cl^-	$6{,}76 \cdot 10^{-4}$	BrO_3^-	$4{,}94 \cdot 10^{-4}$
K^+	$6{,}65 \cdot 10^{-4}$	Na^+	$4{,}56 \cdot 10^{-4}$	ClO_4^-	$6{,}70 \cdot 10^{-4}$	F^-	$4{,}83 \cdot 10^{-4}$
$\frac{1}{2}Ba^{2+}$	$5{,}69 \cdot 10^{-4}$	Li^+	$3{,}44 \cdot 10^{-4}$	NO_3^-	$6{,}38 \cdot 10^{-4}$	JO_3^-	$3{,}51 \cdot 10^{-4}$

aplicînd relația (12), dacă Λ_2 și Λ_c sînt valorî cunoscute. Astfel

$$\Lambda_{0[CH_3COOH]} = \Lambda_{H^+} + \Lambda_{CH_3COO^-} = 349{,}8 + 40{,}9 = 390{,}7\Omega^{-1} \cdot cm^2.$$

În mod analog pentru hidroxidul de amoniu

$$\Lambda_{0[NH_4OH]} = \Lambda_{NH_4^+} + \Lambda_{OH^-} = 73{,}4 + 198 = 271{,}4\Omega^{-1} \cdot cm^2.$$

2. *Calculul conductivității echivalente limită cînd conductivitățile ionice nu sînt cunoscute.* În acest caz, conductivitatea echivalentă limită Λ_0 a unei sări se poate determina cu ajutorul altor trei săruri care au conductivitățile echivalente limită cunoscute, două dintre ele avînd cîte un ion comun cu sarea a cărei conductivitate echivalentă limită se determină.

Fie A_1C_1 electrolitul cu conductivitatea echivalentă limita Λ_0 necunoscută și fie trei electroliți A_1C_2, A_2C_1 și A_2C_2 cu conductivități echivalente limită Λ_0 cunoscute; se poate scrie:

$$\Lambda_{0[A_1C_1]} = \Lambda_{0[A_1C_2]} + \Lambda_{0[A_2C_1]} - \Lambda_{0[A_2C_2]}$$

deoarece

$$\Lambda_{0[A_1C_1]} = [\Lambda_{A_1} + \Lambda_{C_2}] + [\Lambda_{A_2} + \Lambda_{C_1}] - [\Lambda_{A_2} + \Lambda_{C_2}] = \Lambda_{A_1} + \Lambda_{C_1}.$$

De exemplu

$$\Lambda_{0[CH_3COOH]} = \Lambda_{0[CH_3COONa]} + \Lambda_{0[HCl]} - \Lambda_{0[NaCl]} = 426{,}16 + 91 - 126{,}45 = 390{,}71\Omega^{-1} \cdot cm^2.$$

3. *Calculul conductivității echivalente la sărurile greu solubile.* Conductivitatea echivalentă a acestor săruri poate fi considerată egală cu conductivitatea echivalentă limită, dat fiind solubilitatea lor foarte mică; ea va putea fi calculată aplicînd direct relația lui Kohlrausch $\Lambda_0 = \Lambda_c + \Lambda_a$

De exemplu:

$$\Lambda_{0[AgCl]} = \Lambda_{Ag^+} + \Lambda_{Cl^-} = 61{,}92 + 76{,}34 = 138{,}3\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \text{ la } 25°C.$$

La fel

$$\Lambda_{0[BaSO_4]} = \Lambda_{Ba^{2+}} + \Lambda_{SO_4^{2-}} = 63{,}64 + 79{,}8 = 143{,}4\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \text{ la } 25°C$$

4 *Determinarea solubilității sărurilor greu solubile.* Legea lui Kohlrausch permite să se calculeze concentrația (respectiv solubilitatea) sărurilor greu solubile, a cărei determinare experimentală este foarte nesigură și greu de efectuat[1]).

Notînd cu S solubilitatea (respectiv concentrația) unei sări foarte greu solubile și cu γ conductivitatea acestei soluții, conductivitatea echivalentă a soluției va fi prin definiție

$$\Lambda = 1000\ \frac{\gamma}{S} \tag{18}$$

dacă S este dat în echivalenți-gram la litru. Dat fiind starea de diluție extremă a acestei soluții, determinată de solubilitatea foarte mică a sării, se poate considera că conductivitatea echivalentă reprezintă chiar conductivitatea echivalentă limită. Pentru o sare foarte greu solubilă AC vom avea deci $\Lambda = \Lambda_0$ sau

$$1\,000\ \frac{\gamma}{S} = \Lambda_{0[AC]} = \Lambda_{A^-} + \Lambda_{C^+}$$

de unde

$$S = \frac{1\,000\,\gamma}{\Lambda_{A^-} + \Lambda_{C^+}}\ . \tag{19}$$

De exemplu, solubilitatea clorurii de argint se calculează astfel: conductivitatea unei soluții saturate de AgCl, la 25°C, este $3{,}41 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, conductivitatea apei întrebuințate fiind $1{,}60 \cdot 10^{-6}\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$; făcînd diferența, se determină că valoarea conductivității reale a AgCl este $1{,}81 \cdot 10^{-6}\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Conductivitatea echivalentă limită, calculată din conductivitățile ionice, este

$$\Lambda_{0[AgCl]} = \Lambda_{Ag^+} + \Lambda_{Cl^-} = 61{,}92 + 76{,}34 = 138{,}3\ \Omega^{-1} \cdot cm^2.$$

Înlocuind în relația (19) se obține

$$S = \frac{1\,000 \cdot 1{,}81 \cdot 10^{-6}}{138{,}3} = 1{,}31 \cdot 10^{-5} \text{ val/l, la } 25°C.$$

Prin metoda aceasta se obține, după cum se vede, concentrația ionică a soluției saturate, care corespunde cu solubilitatea numai în cazul cînd disociația este completă. În cazul clorurii de taliu, de exemplu, se găsește prin calculul de mai sus $S = 1{,}28 \cdot 10^{-2}$ val/l, iar prin măsurători directe, $S = 1{,}32 \cdot 10^{-2}$ val/l; această diferență foarte mică se datorește unei disociații incomplete a clorurii de taliu. În multe alte cazuri se găsesc diferențe mult mai mari ca, de exemplu, în cazul oxalatului de lantan, cînd valorile experimentale și cele calculate sînt respectiv, $6{,}65 \cdot 10^{-6}$ și $2{,}22 \cdot 10^{-6}$; această diferență mare se datorește atît unei disociații incomplete, cît și formării de ioni complecși.

Metoda se aplică deci numai la sărurile care dau o disociație simplă și completă.

5. *Determinarea bazicității acizilor.* Studiind conductivitatea echivalentă a sărurilor de sodiu ale acizilor organici, Ostwald a stabilit relația empirică

$$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 10\ B, \tag{20}$$

[1] Printr-un raționament analog Kohlrausch a determinat produsul ionic al apei; conductivitatea γ a apei la 25°C este $0{,}04 \cdot 10^{-6}$; rezultă că $[H^+] = [OH^-] = 1{,}004 \cdot 10^{-7}$ la 25°C. Produsul ionic al apei va fi deci

$$[H^+]\,[OH^-] = K_{H_2O} = 1{,}008 \cdot 10^{-14} \text{ la } 25°C.$$

în care $\Lambda_{1\,024}$ și Λ_{32} sînt conductivitățile echivalente la diluție de 1 024 și 32 l, la 25°C, iar B — bazicitatea acidului.

Relația se aplică într-o măsură satisfăcătoare în special la acizii bibazici; legea lui Ostwald arată faptul menționat că, la sărurile cu același tip de valență, conductivitățile echivalente au valori relativ apropiate; această apropiere scade cînd crește valența unuia sau a ambilor ioni. Bredig a căutat să extindă această lege la diverse tipuri de electroliți.

Raport de conductivitate. Cînd soluția unui electrolit este la diluție infinită, sarea este complet disociată și toți ionii conduc curentul; conductivitatea unui echivalent-gram de sare în aceste condiții este, cum s-a arătat, $\Lambda_\infty = uF + vF = F(u+v)$.

Să considerăm un echivalent-gram din aceeași substanță într-o soluție mai concentrată; conform teoriei lui Arrhenius, sarea va fi parțial disociată și fie α gradul de disociere; în soluție vor fi deci α echivalenți-gram cationi și α echivalenți-gram anioni care conduc curentul. Presupunînd vitezele ionilor la această diluție egale cu vitezele ionilor u și v la diluție infinită, rezultă

$$\Lambda_V = \alpha F u + \alpha F v = \alpha F(u+v).$$

Din raportul celor două conductivități rezultă

$$\frac{\Lambda_V}{\Lambda_\infty} = \frac{\alpha F(u+v)}{F(u+v)} = \alpha \text{ sau, în general, } \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}. \qquad (21)$$

Acest raport a fost considerat de Arrhenius ca reprezentînd gradul de disociere α al unui electrolit; pe baza aceasta el a calculat coeficientul i al lui van't Hoff cu relația (3) din cap. II.

Raportul (21) admite că viteza ionilor rămîne constantă la orice diluție; de fapt, vitezele ionilor sînt invers proporționale cu viscozitatea soluției și, deci, conductivitatea echivalentă se poate scrie sub forma

$$\Lambda = \frac{\alpha F(u+v)\eta}{\eta_V},$$

η fiind viscozitatea solventului și η_V a soluției; valoarea exactă pentru α va fi deci

$$\alpha = \frac{\Lambda \eta_V}{\Lambda_\infty \eta}. \qquad (22)$$

Și alți factori pot modifica viteza ionilor; se admite astăzi (v. cap. III, Electroliți tari) că electroliții tari sînt aproape complet disociați la toate concentrațiile și faptul că conductivitatea echivalentă scade cînd concentrația crește nu se datorește micșorării numărului de ioni, ci atracțiilor interionice sau atracțiilor între ioni și solvent; în consecință, în cazul electroliților tari relația (21) reprezintă o mărime empirică care arată măsura în care conductivitatea echivalentă se depărtează de conductivitatea echivalentă limită și este numită *raport sau coeficient de conductivitate;* acest raport scade cu temperatura.

În cazul electroliților slabi, unde disociația este atît de slabă încît se poate neglija influența atracției interionice asupra vitezei ionilor,

relația (22) poate fi considerată că reprezintă gradul de disociere real. Înlocuind în ecuația legii diluției

$$\frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = K_d$$

pe α cu valoarea sa din (21), se obține

$$\frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)} = K_d. \qquad (23)$$

Cu această relație Ostwald a determinat experimental constanta de ionizare K_d, arătînd că activitatea chimică a electroliților în soluție găsește o expresie cantitativă în valoarea constantei K_d.

În tabela 30 se dau rapoartele de conductivitate la 18°C pentru o serie de electroliți de valență diferită și pentru concentrații diferite. Se poate observa că electroliții avînd aceeași valență au rapoartele de conductivitate foarte apropiate, în special în soluții diluate. Rapoartele de conductivitate ale electroliților cu valență ridicată sînt mai mici decît ale electroliților uni-univalenți luați la aceleași concentrații; în sfîrșit, se mai poate observa că electroliții slabi (acidul acetic și amoniacul) se deosebesc net de acizii și bazele tari și de majoritatea sărurilor minerale. Pentru electroliții tari aceste valori reprezintă gradul de disociere *aparent*, așa cum a fost indicat în teoria lui Arrhenius; pentru electroliții slabi aceste valori reprezintă *gradul real de disociere*.

Tabela 30

Raportul de conductivitate al cîtorva electroliți la diferite concentrații, la 18°C

Electrolitul	Concentrația			
	0,001 n	0,01 n	0,1 n	1 n
NaCl	0,977	0,936	0,852	0,741
KJ	0,978	0,941	0,869	0,727
$NaNO_3$	0,777	0,932	0,832	0,660
$LiJO_3$	0,970	0,912	0,789	0,643
$CaCl_2$	0,954	0,882	0,264	0,662
$Sr(NO_3)_2$	0,953	0,871	0,719	0,511
$Pb(NO_3)_2$	0,947	0,845	0,635	0,377
$Ba(BrO_3)_2$	0,947	0,856	—	—
HCl	0,99	0,972	0,92	—
NaOH	0,971	0,933	0,905	—
K_2SO_4	0,954	0,872	0,722	0,592
$K_2(C_2O_4)$	0,960	0,886	0,753	0,643
$CuSO_4$	0,862	0,629	0,396	0,309
$CdSO_4$	0,850	0,614	0,377	0,277
HCl	0,988	0,972	0,925	0,79
KOH	0,99	0,960	0,90	0,77
CH_3COOH	0,117	0,041	0,013	0,0038
NH_4OH	0,118	0,042	0,014	0,0037

Deoarece un acid organic, de exemplu acidul acetic, este disociat 1% în soluție apoasă 0,1 n, urmează că 99% trebuie să fie sub formă covalentă. Tendința acizilor organici de a lua forma covalentă și pierderea acestei tendințe la sărurile lor metalice se atribuie faptului că ionul H^+ ocupă o poziție specială, deoarece numărul electronilor necesari ionului H^+ pentru starea lui stabilă este doi, adică numărul de electroni pe care el îi capătă cînd trece din stare ionizată în stare covalentă:

$$H^+ + :X^- \rightarrow H:X$$

Pentru starea stabilă un ion metalic însă are nevoie de opt electroni, iar situația unui ion metalic care dispune de doi electroni participanți este extrem de nestabilă. De aceea, transformarea într-o legătură covalentă va fi cu mult mai ușoară în cazul hidrogenului decît în cazul metalelor și, deci, acizii trebuie să aibă o tendință mult mai pronunțată decît sărurile de a trece în forma covalentă.

Bazele cu azot constau dintr-un amestec în echilibru de stări covalente și electrovalente, atît timp cît un atom de hidrogen este legat la atomul de azot, din cauza tendinței mari a hidroxidului de a forma o legătură covalentă cu hidrogenul; dacă, de exemplu, atomul de hidrogen din hidroxidul de trimetil-amoniu este înlocuit printr-o a patra grupă metil, hidroxidul de tetrametil-amoniu se va disocia în apă tot atît de puternic ca și hidroxidul de sodiu.

Influența temperaturii asupra conductivității echivalente limită. Conductivitatea echivalentă limită crește cu temperatura după relația cunoscută:

$$\Lambda_{0;\theta} = \Lambda_{0;25}[1 + \alpha(\theta - 25) + (\beta\theta - 25)^2], \qquad (24)$$

în care $\Lambda_{0;\theta}$ este conductivitatea echivalentă limită la temperatura θ; $\Lambda_{0;25}$ — conductivitatea echivalentă limită la 25°C, iar α și β — constante ale electrolitului (respectiv ale ionilor dacă se ia în considerare conductivitatea limită a unui ion) și ale solventului; într-un interval de temperatură de $\pm$ 10°C coeficientul β poate fi neglijat. În ce privește coeficientul α, valorile sale sînt: pentru acizi 0,0164, pentru baze 0,019, iar pentru săruri 0,022.

Influența viscozității asupra conductivității ionice limită. Coeficientul de temperatură al conductivității ionice limită este aproximativ egal, în valoare absolută, cu coeficientul negativ al viscozității mediului (ceea ce rezultă și prin faptul că energia de activare a conductibilității soluțiilor apoase este aproape egală cu energia de activare a curgerii laminare a apei, care este de 3,8 kcal la 25°C). În consecință, produsul dintre conductivitatea ionică limită și viscozitatea apei trebuie să fie constant la diferite temperaturi. Datele din tabela 31 pun în evidență această constanță pentru ionul acetat. Această regulă, cunoscută sub numele de *regula lui Walden*, se aplică bine atît pentru soluții apoase, cît și în soluțiile cu solvenți neapoși, într-un interval foarte mare de temperatură.

Tabela 31

Constanța produsului $\Lambda_i \eta_0$ pentru ionul acetat la diferite temperaturi

Temperatura, °C	0	18	25	50	75	100	128	156
$\Lambda_i \eta_0$	0,366	0,368	0,366	0,368	0,369	0,369	0,369	0,36

Walden și Pisarjevski au stabilit aproape simultan, studiind conductibilitatea iodurii de tetraetil-amoniu în diferiți solvenți, că produsul dintre conductivitatea ionică limită Λ_i și viscozitatea η_0 a solventului este aproximativ constant și nu depinde de natura solventului, adică

$$\Lambda_i \eta_0 \approx \text{const.} \qquad (25)$$

În tabela 32 se arată rezultatele obținute de Walden și Pisarjevski cu iodura de tetraetil-amoniu; viscozitatea este exprimată în poise.

Tabela 32

Verificarea regulii Walden-Pisarjevski pentru diverși solvenți

Solventul	CH_3OH	CH_3COCH_3	CH_3CN	$C_2H_4Cl_2$	CH_3NO_2	$C_6H_5NO_2$	C_6H_5OH
$\Lambda_i \eta_0$	0,63	0,66	0,64	0,60	0,69	0,67	0,63

Regula a fost aplicată și la alți ioni în diferiți solvenți, așa cum se arată în tabela 33, din care lipsesc datele privind ionii H^+ și OH^-, a căror comportare diferită este explicată mai departe.

Tabela 33

Verificarea regulii lui Walden pentru diferiți cationi, la 25°C

Solventul	Na^+	K^+	Ag^+	$[N(C_2H_5)_4]^+$	J^-	ClO_4^-	Picrat
H_2O	0,460	0,670	0,563	0,295	0,685	0,606	0,276
CH_3OH	0,250	0,293	0,274	0,328	0,334	0,387	0,255
C_2H_5OH	0,204	0,235	0,195	0,310	0,290	0,340	0,292
CH_3COCH_3	0,253	0,259	—	0,284	0,366	0,366	0,275
CH_3CN	0,241	0,296	—	0,296	0,347	0,359	0,268
CH_3NO_2	0,364	0,383	0,326	0,310	0,403	—	0,276
$C_6H_5NO_2$	—	—	0,330	0,322	—	0,366	0,277
NH_3 (—33°C)	0,333	0,430	0,297	—	0,437	—	—

După cum se vede din datele tabelei, constanța produselor $\Lambda_i \eta_0$ este suficientă pentru a arăta valabilitatea regulii.

Admiţînd aplicabilitatea legii lui Stockes la studiul vitezei ionilor, valoarea $\Lambda_i\eta_0$ nu poate fi constantă decît dacă raza ionului rămîne constantă în diferiţi solvenţi; ionii solvatîndu-se în diferiţi solvenţi în grade diferite, dimensiunile ionului vor fi diferite şi, prin urmare, nu este de aşteptat o confirmare riguroasă a regulii lui Walden.

Pe de altă parte, legea lui Stockes se aplică mişcării unei particule sferice într-un mediu compact, cînd particula este mare în raport cu moleculele mediului. În legătură cu aceasta se observă că ionii mari, de exemplu ionii de picrat sau tetraetil-amoniu, satisfac mult mai bine regula lui Walden, deoarece pe de o parte au o rază mare, iar pe de altă parte solvatarea lor în diferite medii este neînsemnată. La ionii cu dimensiuni mici produsul $\Lambda_i\eta_0$ depinde într-un grad mai mare de proprietăţile solventului, precum şi de dimensiunea efectivă a ionului, ca rezultat al solvatării; de aceea, la aceşti ioni constanţa produsului $\Lambda_i\eta_0$ este aproximativă.

Conductivităţi ionice limită anormale. Valorile conductivităţilor ionice la diluţie infinită (tabela 26) arată că ionul H^+ are o conductivitate ionică foarte mare în raport cu ceilalţi ioni. Cum conductivitatea ionică este funcţie de mobilitatea ionului ($\Lambda_c = Fu$), urmează că ionul H^+ are o mobilitate mult mai mare decît a celorlalţi ioni. Se poate admite că această viteză anormală se datoreşte dimensiunii foarte mici a protonului (ionul de hidrogen). Însă, chiar această dimensiune mică a ionului H^+ determină o puternică interacţiune între el şi moleculele polare ale solventului (respectiv ale apei), după cum se constată şi din marea energie liberă de hidratare a protonului (v. cap. II, C, Hidratarea ionilor); acest mecanism duce la o puternică hidratare după schema

$$H^+ + H_2O = H_3O^+$$

cu formarea ionului hidroniu H_3O^+. Prin urmare, în soluţie apoasă ionul de hidrogen nu poate exista liber în soluţie, ci legat cel puţin cu o moleculă de apă. Prin aceasta însă raza ionului hidratat va fi aproximativ de aceeaşi mărime cu a celorlalţi ioni hidrataţi şi, prin urmare, ar trebui să prezinte o mobilitate aproximativ egală.

Tabela 34

Conductivitatea limită anormală a ionului H^+

Solventul	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	CH_3COCH_3	CH_3NO_2	$C_6H_5NO_2$	NH_3
$\Lambda_{H^+}\eta_0$	3,14	0,774	0,641	0,277	0,395	0,103	0,359

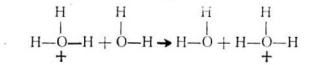
Cum se poate observa din datele tabelei 34, ionul de hidrogen nu respectă însă legea lui Walden $\Lambda_{H^+}\eta_0 = \text{const}$. Se constată că acest produs variază cu natura solventului în limite foarte largi; el este mult mai mare în solvenţii care conţin în molecula lor grupa OH,

valoarea cea mai mare fiind la apă și descrescînd cu creșterea moleculei.

În solvenții care nu conțin în molecula lor grupa OH, ca de exemplu acetonă, nitro-metan, nitro-benzen, amoniac lichid etc., valorile produselor $\Lambda_{H^+}\eta_0$ sînt aproape constante și foarte apropiate de ale celorlalți ioni (tabela 34).

Această comportare anormală se explică prin faptul că transportul curentului în solvenți cu grupa OH, pe lîngă mecanismul obișnuit se mai face și printr-un mecanism special, asemănător mecanismului conductibilității după Grothus (v. în Introducere, Stadiile de evoluție ale electrochimiei); acest punct de vedere este susținut astăzi de numeroși cercetători.

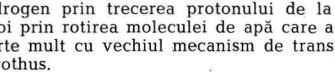
Dacă la o soluție apoasă conținînd ionul H^+ se aplică o diferență de potențial, ionii H^+ vor transporta curentul în sensul curentului negativ (spre anod). Afară de aceasta însă, sub acțiunea cîmpului electric, protonul H^+ al ionului hidroniu H_3O^+ va trece pe o moleculă de apă în direcția curentului, urmînd aproximativ schema



(26)

Cu ajutorul valorilor dimensiunilor moleculelor și ionilor, cunoscute în prezent, se poate calcula că la un schimb de acest tip protonul se deplasează cu $0{,}86 \cdot 10^{-3}$ cm, în care timp centrul sarcinii pozitive se deplasează în direcția curentului cu $3{,}1 \cdot 10^{-3}$ cm. Prin urmare, datorită acestui mecanism transportul curentului se face mult mai rapid. După cedarea protonului, molecula de apă care a rămas, cum se vede și din schema (26), trebuie să se rotească pentru a putea accepta un nou proton. Acest mecanism, care explică satisfăcător marea mobilitate a ionului de hidrogen prin trecerea protonului de la o moleculă de apă la alta și apoi prin rotirea moleculei de apă care a cedat protonul, se aseamănă foarte mult cu vechiul mecanism de transport al curentului propus de Grothus.

Faptul că și în ceilalți solvenți, care au în moleculă grupa OH, ionul de hidrogen prezintă mobilități anormal de mari, se datorește desigur unui mecanism asemănător. Și în acest caz trebuie să se considere că protonul nu este liber, ci legat de molecula ROH a solventului, formînd un ion de hidrogen solvatat ROH_2^+, care în timpul deplasării poate ceda protonul său altei molecule după schema



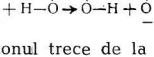
Și în acest caz mecanismul este același: cedarea protonului de către ionul solvatat unei molecule vecine de solvent, apoi rotirea moleculei de solvent care a cedat protonul.

Mobilitatea protonului scade cu creșterea lungimii radicalului din moleculă; acest lucru se explică prin faptul că la trecerea protonului

de pe o moleculă pe alta el trebuie să învingă o barieră energetică care crește cu creșterea lungimii radicalului.

Pentru solvenții care nu au în molecula lor grupa OH, produsul $\Lambda_{H^+}\eta_0$ este mai mic, însă mai constant, ceea ce arată că în acești solvenți mecanismul de conducere a curentului este cel normal și că vitezele ionilor sînt mai apropiate.

Conductivitatea limită a ionului OH^-. Cum se vede din tabela 26, alături de ionul H^+, și ionul OH^- are o conductivitate echivalentă limită anormal de mare în comparație cu a celorlalți ioni. Explicația este aceeași ca și la ionul de hidrogen. Transportul curentului se face prin două mecanisme simultane. Deplasarea ionului sub influența cîmpului și trecerea ionului OH^- de la o moleculă la alta, după schema:



prin care în acest caz protonul trece de la molecula de apă la ionul OH^-.

Cele două mecanisme, cel al ionului de hidrogen și cel al ionului hidroxil, nu sînt identice, deoarece barierele energetice pe care trebuie să le învingă protonul sînt diferite.

Ar fi de așteptat ca și ionii corespunzători, RO^-, să prezinte o mobilitate mai mare; experimental se constată însă că mobilitatea acestor ioni nu este mai mare. De exemplu, mobilitatea ionului CH_3O^- este apropiată de aceea a ionului clor; acest fapt se datorește barierelor energetice corespunzătoare foarte mari. Ionii de anilină și piridină au de asemenea o mobilitate normală în solvenți corespunzători. În schimb se constată o mobilitate anormală a ionului HSO_4^- în H_2SO_4 concentrat; desigur, această conductivitate ridicată se datorește tot unui mecanism tip Grothus de transfer al protonului, după schema

$$HSO_4^- + H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4 + HSO_4^-.$$

Influența solvenților binari asupra conductivității ionice limită. Conductivitatea ionică limită este funcție, după cum s-a arătat, de constanta dielectrică, cît și de viscozitatea solventului. Prin urmare, conductivitatea ionică limită într-un solvent binar va trebui să urmeze caracteristicile celor două componente ale solventului. Cazul cel mai des întîlnit este al solvenților formați dintr-un solvent organic și apă în proporții diferite.

Conductivitatea echivalentă a electroliților tari dizolvați într-un solvent organic cu mici cantități de apă corespunde, în general, cu variația viscozității; acizii tari fac excepție.

În cazul soluțiilor de acizi tari în solvenți alcool-apă, se observă la început o coborîre mult mai mare a conductivității echivalente decît aceea datorită modificării viscozității; prin mărirea procentului de apă conductivitatea echivalentă începe să crească, apropiindu-se de valoarea conductivității echivalente în soluție apoasă. În cazul solventului acetonă-apă, conductivitatea variază normal cu viscozitatea me-

diului. Urmează deci să admitem că în cazul acizilor există și în solvenții binari o conductivitate anormală datorită unui mecanism de tip Grothus; în soluție alcoolică ionul H^+ există ca ion ROH_2^+. Prin adăugare de apă decurge reacția reversibilă:

$$ROH_2^+ + H_2O \rightleftarrows ROH + H_3O^+. \qquad (27)$$

Echilibrul acestui sistem este puternic deplasat spre dreapta, deoarece o parte însemnată din ionii ROH_2^+ trec în ionii H_3O^+. Spre deosebire de ROH_2^+, ionul H_3O^+ nu are o conductivitate anormală în soluție alcoolică, deoarece în acest caz protonul ar fi trebuit să treacă de la H_3O^+ la ROH, iar starea de echilibru a sistemului arată că acest proces este lent. Urmează că prin adăugare de apă la soluția alcoolică-acidă, ionul cu conductivitatea anormală este înlocuit cu ionul H_3O^+ care are conductivitate normală; de aceea, conductivitatea scade apreciabil. Pe măsură ce procentul de apă se mărește, trecerea protonului la molecula de apă este mai sigură și conductivitatea crește, cu atît mai mult cu cît procentul de apă al solventului este mai mare.

Conductivitatea limită a ionului se poate calcula din valoarea micșorării conductivității, obținută prin mici adaosuri de apă. Astfel, conductivitatea limită a ionului H_3O^+ într-o soluție alcoolică de HCl este de 16,8 $\Omega^{-1} \cdot cm^2$, la 25°C, adică aproximativ egală cu conductivitatea limită a ionului Na^+, care este 18,7 $\Omega^{-1} \cdot cm^2$, la 25°C. Urmează deci că ionul H_3O^+ într-o soluție de alcool etilic are o conductivitate ionică limită normală.

C. TEORIA MODERNĂ A CONDUCTIBILITĂȚII

Interacțiunile electrostatice și viteza ionilor. Conductivitatea echivalentă a unui electrolit este funcție, cum s-a arătat, de numărul de sarcini pe unitatea de volum și de viteza ionilor. Pentru un același electrolit valoarea sarcinii electrice rămîne constantă; în cazul cînd conductivitatea echivalentă variază cu concentrația, aceasta arată că s-a produs fie o schimbare a numărului ionilor pe unitatea de volum, fie o schimbare a vitezei ionilor, sau o schimbare simultană a ambilor factori.

În primul stadiu al teoriei disociației se presupunea că vitezele ionilor sînt constante la orice concentrație și, prin urmare, variația lui Λ depinde numai de concentrație; în consecință, variați lui Λ este o urmare a variației gradului de disociere. La diluție infinită toți electroliții sînt complet disociați; dacă viteza ionilor nu variază cu concentrația soluției, atunci raportul Λ/Λ_0 va reprezenta chiar gradul de disociere, așa cum s-a dedus prin ecuația (21).

Mult timp această relație a fost considerată perfect valabilă. Numeroase cercetări experimentale (v. și cap. V, Migrația ionilor) au arătat însă că viteza ionilor variază cu concentrația; prin urmare, devierea raportului Λ/Λ_0 de la unitate, pe măsura creșterii concentrației, nu poate fi atribuită numai scăderii gradului de disociere.

În cazul soluțiilor electroliților tari, în care concentrația ionică este mare, interacțiunea electrostatică a ionilor cu sarcini contrare va duce desigur la o micșorare însemnată a vitezei ionilor, o dată cu creșterea concentrației soluției; în aceste condiții raportul Λ/Λ_0 nu mai are nici o legătură cu disociația și semnificația sa actuală nu reprezintă decît un ordin de mărime oarecare.

În soluțiile electroliților slabi, numărul ionilor în unitatea de volum este relativ mic și acțiunile interionice neînsemnate; în acest caz viteza ionilor variază puțin cu concentrația și, deci, raportul Λ/Λ_0 dă cu o aproximație suficient de bună valoarea gradului de disociere. Însă, chiar și în acest caz este necesară o corecție a acțiunilor interionice.

Dacă se pornește de la relația (21)

$$\frac{\alpha(u+v)F}{(u+v)F} = \frac{\Lambda}{\Lambda_0},$$

ținînd seamă că vitezele la diluție infinită u_0 și v_0 sînt diferite de vitezele u și v la concentrații finite, relația adecvată ar fi

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \cdot \frac{u_0 + v_0}{u + v}. \qquad (28)$$

Deoarece în cazul electroliților slabi se poate considera $u_0 + v_0 \approx u + v$, gradul de disociere α este aproximativ egal cu raportul conductivităților echivalente.

Relațiile cantitative ale conductivității echivalente la electroliții tari trebuie, deci, să ia în considerare toți factorii care pot influența viteza ionilor în soluție și, în primul rînd, acțiunile electrostatice interionice, care conduc la formarea atmosferei ionice.

Viteza ionilor și atmosfera ionică; timp de relaxare. Simetria sferică a atmosferei ionice rămîne neschimbată numai atît timp cît echilibrul static al soluției de electrolit nu este influențat de o forță exterioară, de exemplu un cîmp electric care să provoace mișcarea ionului în solvent. Cînd ionul începe să se deplaseze sub influența unui cîmp electric, simetria atmosferei ionice se strică; dacă ionii pozitivi se deplasează, de exemplu, spre dreapta (fig. 38), fiecare ion trebuie să restabilească atmosfera sa ionică din partea dreaptă, în timp ce în partea stîngă densitatea sarcinii scade continuu. Restabilirea și dispariția atmosferei ionice nu sînt simultane, ci se petrec cu viteze deosebite; aceste viteze nu pot fi infinit de mici.

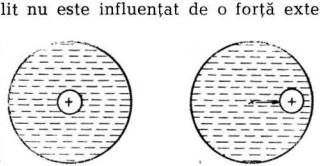


Fig. 38. Deplasarea ionului central în raport cu atmosfera ionică.

Viteza cu care se reface atmosfera ionică în partea dreaptă și dispare în partea stîngă se caracterizează deci printr-o diferență de timp,

numită *timp de relaxare* al atmosferei ionice. Dependența de timp a vitezei de dispariție a atmosferei ionice are un caracter exponențial și de aceea revenirea la așezarea neregulată a ionilor se produce asimptotic.

Prin urmare, timpul necesar pentru dispariția completă a atmosferei ionice este teoretic infinit de mare; s-a putut arăta însă că, de fapt, după deplasarea ionului central sub acțiunea curentului electric, atmosfera ionică dispare practic într-un interval de timp de $4qt$, unde t este timpul de relaxare al atmosferei ionice, iar q este o mărime de forma

$$q = \frac{z_+ \cdot z_-}{z_+ + z_-} \cdot \frac{\Lambda_+ + \Lambda_-}{z_+\Lambda_- + z_-\Lambda_+}. \qquad (29)$$

Pentru un electrolit binar uni-univalent $z_+ = z_- = 1$ și $q = 0{,}5$; atunci timpul de dispariție a atmosferei ionice este $2\,t$.

Cînd un ion (de exemplu un cation) cu valența z se deplasează în soluție cu o viteză constantă u, sub acțiunea unei forțe electrice εzV (unde V este gradientul de potențial aplicat), această forță trebuie să se echilibreze cu forța de rezistență Ku a ionului, unde K este coeficientul aditiv de frecare, iar u — viteza constantă a ionului, adică

$$\varepsilon zV = Ku,$$

de unde

$$K = \frac{\varepsilon zV}{u}. \qquad (30)$$

Dacă gradientul de potențial este 1 V/cm, $V = 1/300$ CGS e.s.; viteza ionului (de exemplu a cationului), u, este egală prin definiție cu Λ_c/F, unde, cum se știe, Λ_c este mobilitatea cationului la diluție infinită. Deci

$$K = \frac{\varepsilon zF}{300\Lambda_c} = 15{,}4 \cdot 10^{-8} \frac{z}{\Lambda_c}. \qquad (31)$$

Timpul de relaxare t este legat de coeficienții de frecare K_c și K_a ai celor doi ioni ai unui electrolit binar prin expresia

$$t = \frac{2K_cK_a}{K_a + K_c} \cdot \frac{1}{kT\varkappa^2}\ [\mathrm{s}] \qquad (32)$$

stabilită de Debye și Falkenhagen; $\varkappa$ are aceeași semnificație ca în calculul statistic al lui Debye-Hückel și reprezintă inversul grosimii atmosferei ionice (k este constanta lui Boltzmann, iar T — temperatura absolută).

Folosind valoarea lui K din relația (31) și ținînd seamă că pentru un electrolit binar $z_+ = z_-$, iar $\Lambda_c + \Lambda_a = \Lambda$ (conductivitatea echivalentă a electrolitului), ecuația (32) se transformă în

$$t = 30{,}8 \cdot 10^{-8} \frac{z}{\Lambda} \cdot \frac{1}{kT\varkappa^2}\ [\mathrm{s}]. \qquad (33)$$

Înlocuind pe $1/\varkappa$ prin valoarea sa pentru soluții apoase, la 25°C, din relația (80) cap. IV rezultă

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{4{,}31 \cdot 10^{-8}}{(\Sigma c_i z_i^2)^{\frac{1}{2}}} \text{ [cm]},$$

de unde

$$t = \frac{71{,}3 \cdot 10^{-10}}{cz\Lambda} \text{ [s]}, \tag{34}$$

în care c este concentrația soluției în moli/litru.

Dacă se admite valoarea conductivității echivalente limită egală aproximativ cu 120 $\Omega^{-1} \cdot cm^2$ la 25°C, relația (34) se reduce la

$$t = \frac{0{,}6 \cdot 10^{-10}}{cz} \text{ [s]}. \tag{35}$$

Deci, în cazul electroliților binari, conform relației (35) timpul de relaxare este invers proporțional cu concentrația soluției și valența ionilor. În tabela 35 se dau timpii de relaxare ai cîtorva electroliți în soluții apoase, la concentrația de 0,001 n.

Tabela 35

Timpul de relaxare în soluții apoase al cîtorva electroliți

Electrolitul	t, s	Temperatura, °C	Electrolitul	t, s	Temperatura, °C
KCl	$0{,}553 \cdot 10^{-7}$	18	$CdSO_4$	$0{,}315 \cdot 10^{-7}$	18
HCl	$0{,}189 \cdot 10^{-7}$	18	$LaCl_3$	$0{,}207 \cdot 10^{-7}$	18
LiCl	$0{,}732 \cdot 10^{-7}$	18	$K_4[Fe(CN)_6]$	$0{,}103 \cdot 10^{-7}$	25
$MgCl_2$	$0{,}323 \cdot 10^{-7}$	18	$Ca_2[Fe(CN)_6]$	$0{,}113 \cdot 10^{-7}$	25

Pentru electroliții uni-univalenți, la concentrația 0,1 n, 0,01 n și 0,001 n, timpii de relaxare au aproximativ valorile $0{,}6 \cdot 10^{-9}$, respectiv $0{,}6 \cdot 10^{-8}$ și $0{,}6 \cdot 10^{-7}$.

Ecuația conductivității echivalente Debye-Hückel-Onsager. La stabilirea unei relații cantitative între conductivitatea echivalentă și concentrație trebuie să se țină seamă de toți factorii care pot frîna deplasarea unui ion sub acțiunea cîmpului electric: atracții electrostatice, forțe de frecare și acțiunea atmosferei ionice.

Atmosfera ionică care înconjoară ionul în mișcare este asimetrică datorită timpului de relaxare finit, astfel încît densitatea sarcinii din spatele ionului este mai mare decît cea din fața lui; deoarece sarcina totală a atmosferei ionice este de semn contrar ionului central, în spatele ionului în mișcare va fi un surplus de sarcini de semn contrar, care vor produce o frînare în viteza ionului ce se deplasează sub influența cîmpului electric. Această acțiune de frînare asupra vitezei ionului, datorită asimetriei atmosferei, a fost numită *efect de asimetrie* sau *efect de relaxare*.

Debye și Hückel au calculat forța de relaxare f_r datorită efectului de asimetrie, pe baza calculului atracțiilor electrostatice; Onsager, ținînd seamă și de mișcarea browniană, a modificat relația dedusă de aceștia, obținînd în forma finală

$$f_r = \frac{\varepsilon^3 z_i \varkappa}{6DkT} wV, \tag{36}$$

în care D este constanta dielectrică, q are valoarea dată de relația (29), iar w este dat de expresia

$$w = z_+ z_- \frac{2q}{1+q^{1/2}}.$$

Un alt factor de frînare a mișcării ionului în soluție este tendința atmosferei ionice, împreună cu moleculele sale de apă legate prin hidratarea ionilor, să se deplaseze sub acțiunea cîmpului electric în sens contrar celui în care se mișcă ionul central cu moleculele sale de apă antrenate prin hidratare. Ionul central se găsește în acest fel sub acțiunea unei forțe de frînare complimentară, a cărei influență este echivalentă cu creșterea viscozității solventului; această acțiune a fost numită *efect electroforetic*, deoarece este analogă cu rezistența pe care o întîmpină particula coloidală în mișcarea sa în cîmpul electric.

Debye și Hückel au calculat forțele de frînare a ionului presupunînd că se poate aplica ionului relația lui Stockes; Onsager a obținut același rezultat pe altă cale, arătînd că nu trebuie să se considere absolut necesară aplicarea relației lui Stockes în imediata apropiere a ionului. Expresia stabilită de Debye-Hückel-Onsager pentru forța electroforetică f_{elf} este

$$f_{elf} = \frac{\varepsilon z_i \varkappa}{6\pi\eta} K_i V, \tag{37}$$

unde ε, z_i, $\varkappa$ și V au semnificațiile cunoscute, η este viscozitatea mediului și K_i — coeficientul de frecare al ionilor i; este important de observat că în ambele expresii ale forțelor de frînare intră factorul $\varkappa$, care cuprinde la rîndul său pe $\sqrt{\mu}$.

Forța de deplasare a ionului $\varepsilon z_i V$ (unde V este gradientul de potențial) va trebui să echilibreze toate forțele de frînare din soluție, adică forța de frecare $K_i u_i$, forța de relaxare și forța electroforetică; prin urmare

$$\varepsilon z_i V = K_i u_i + \frac{\varepsilon^3 z_i \varkappa}{6DkT} wV + \frac{\varepsilon z_i \varkappa}{6\pi\eta} K_i V. \tag{38}$$

Dacă se rezolvă această relație în raport cu Λ_i, ținînd seamă că $\Lambda_i = \alpha u_i F$ și $\Lambda_0 = u_0 F$ se găsește, făcînd pentru simplificare aproximația că electrolitul este complet disociat, expresia lui Λ_i. Cum conductivitatea echivalentă este o funcție aditivă a conductivităților ionice, se ajunge la relația

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{29{,}15(z_+ + z_-)}{(DT)^{1/2}\eta} + \frac{9{,}90 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}} \Lambda_0 w\right] \sqrt{c(z_+ + z_-)} \tag{39}$$

În cazul unui electrolit uni-univalent $z_+ = z_- = 1$, iar $w = 2 - \sqrt{2}$, și ecuația se reduce la

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{82{,}4}{(DT)^{1/2}\eta} + \frac{8{,}20 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}}\right] \cdot \sqrt{c}, \qquad (40)$$

în care c este concentrația în moli/litru.

Relațiile (39) și (40) explică creșterea conductivității echivalente în funcție de diluție, prin variația vitezei ionilor sub influența forțelor interionice; ele sînt cunoscute sub numele de *ecuația conductivității echivalente Debye-Hückel-Onsager*. Trebuie să se facă următoarele observații:

a) Relația Debye-Hückel-Onsager se bazează pe ipoteza disociației complete a electrolitului; *ea trebuie considerată ca o lege limită*, aplicabilă numai soluțiilor diluate, deoarece calculul se bazează pe aproximații care limitează valabilitatea relației.

b) Variația lui Λ se determină cu ajutorul termenilor din paranteză; primul termen reprezintă efectul legat de forța electroforetică, iar al doilea — efectul forței de relaxare.

c) Pentru un solvent dat, la temperatură determinată, valoarea forțelor interionice crește cu creșterea valenței ionilor și cu creșterea concentrației electrolitului.

Verificarea și abaterile ecuației Debye-Hückel-Onsager. Pentru un electrolit uni-univalent relația (40) se poate scrie sub forma simplă

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{c}, \qquad (41)$$

care este identică cu relația empirică a lui Kohlrausch (10), stabilită de acesta pe cale experimentală. Mărimile A și B sînt constante universale corespunzînd expresiilor

$$A = \frac{82{,}4}{(DT)^{1/2}\eta} \quad \text{și} \quad B = \frac{8{,}20 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}}.$$

Ele depind de temperatură și de natura solventului; în tabela 36 se dau valorile lui A, B, D și η pentru diferiți solvenți, la temperatura de 25°C.

Verificarea ecuației pentru electroliți în soluții apoase a arătat următoarele:

Pentru electroliții uni-univalenți ecuația corespunde foarte bine cu experiența pînă la concentrația de 0,002 n; rezultate bune se obțin și cu electroliții uni-bi sau bi-univalenți, însă în cazul electroliților cu valențe asimetrice ecuația se verifică numai pînă la o concentrație de $0{,}4 \cdot 10^{-4}$ val/l. În cazul electroliților bi-bivalenți se observă abateri mult mai importante; reprezentarea grafică a lui Λ în funcție de $\sqrt{c}$ nu mai este o linie dreaptă, ci o curbă. Se admite, după forma curbelor, că abaterea ar putea fi explicată printr-o disociație incompletă la concentrația respectivă.

Tabela 36

Constantele Debye-Hückel-Onsager în diferiți solvenți, la 25°C

Solventul	D	$\eta \cdot 10^3$	A	B
Apă	78,5	8,95	60,20	0,299
Alcool metilic	31,5	5,45	156,1	0,923
Alcool etilic	24,3	10,8	89,7	1,33
Acetonă	21,2	3,16	32,8	1,63
Acetonitril	36,7	3,44	22,9	0,716
Nitro-benzen	34,8	18,3	44,2	0,776

Ecuația se verifică mai puțin bine în mediile neapoase. Soluțiile de cloruri, tiocianați etc. în alcool metilic verifică bine relația, însă abaterile devin cu atît mai mari cu cît constanta dielectrică este mai mică, în special la solvenții care nu au în constituția lor grupa OH. Aceste abateri se pot explica prin faptul că mulți electroliți tari se comportă în solvenții cu constantă dielectrică joasă ca electroliți slabi, deci incomplet disociați; în acest caz este ușor de înțeles că valorile experimentale vor prezenta abateri mari în raport cu valorile teoretice corespunzînd relației lui Onsager. Abaterile de la relația lui Onsager se pot împărți în două grupe, după cum rezultatele obținute sînt mai mari sau mai mici decît cele prevăzute.

a) Rezultatele obținute sînt mai mari decît cele prevăzute. Aceasta se datorește în special simplificărilor admise în deducerea ecuației. Shedlowsky a adus relației (41), pusă sub forma

$$\Lambda_0 = \frac{\Lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}},$$

o corecție empirică, conținînd mărimile c și lg c:

$$\Lambda_0 = \frac{\Lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}} - Cc - Dc \lg c + Ec^2, \tag{42}$$

în care C, D și E sînt constante empirice. În unele cazuri, D și E au valori foarte mici și relația (42) se reduce la

$$\Lambda_0 = \frac{\Lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}} - Cc, \tag{43}$$

care se verifică bine chiar pentru soluții mai concentrate.

b) Rezultatele obținute sînt mai mici decît cele prevăzute. Aceasta se poate explica ușor prin faptul că electrolitul tare nu este complet disociat. Pentru o reprezentare corectă a relației vea trebui să se țină seamă de numărul real de ioni care transportă curentul, adică de gradul de disociere α. Ecuația (41) devine în acest caz:

$$\Lambda = \alpha[\Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)]\sqrt{\alpha c}, \tag{44}$$

care se scrie uneori sub forma

$$\Lambda = \alpha\Lambda', \tag{45}$$

unde $\Lambda' = [\Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)]\sqrt{\alpha c}$ *reprezintă conductivitatea echivalentă a unui echivalent-gram de „ioni liberi"*, adică *„concentrația ionică reală"* a soluției.

Ecuația (45) arată că gradul de disociere α trebuie să fie egal cu Λ/Λ', și nu cu Λ/Λ_0 cum a fost propus de Arrhenius; în acest caz Λ/Λ' este mai apropiat de unitate decît raportul de conductivitate Λ/Λ_0. La electroliții slabi gradul de disociere fiind mic, αc este și el mic; în acest caz se poate considera deci $\Lambda \approx \Lambda'$. Mulți electroliți tari simpli, în soluții apoase sau în alcool metilic, nu suferă acest tip de abateri, chiar la concentrații mai mari, ceea ce arată că pot fi considerați ca disociați aproape complet; în această grupă intră, de exemplu, halogenurile alcaline.

Constanta de disociere. Conform legii diluției, constanta de disociere în funcție de conductivitatea echivalentă a fost dată în relația (23):

$$K_d = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)},$$

valabilă pentru soluțiile electroliților slabi.

Substituind în această relație pe Λ_0 cu Λ' se obține

$$K_d = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda' (\Lambda' - \Lambda)}, \tag{46}$$

în care Λ' pentru diferite concentrații poate fi dedus din ecuația lui Onsager. Această ecuație se verifică exact la toți electroliții slabi, în special în soluții diluate; abaterile observate în cazul soluțiilor mai concentrate se datoresc în parte neaplicabilității legii limită în acele condiții de concentrație, iar pe de altă parte — schimbării proprietăților mediului (de exemplu a constantei dielectrice) prin mărirea concentrației.

Ecuația (46) se aplică electroliților slabi, deoarece în soluțiile acestora, chiar la concentrații mai mari, tăria ionică nu depășește valoarea 0,04, peste care legea limită Debye-Hückel nu mai este aplicabilă. În cazul electroliților tari această relație nu se poate aplica decît soluțiilor foarte diluate; pentru soluții mai concentrate trebuie să se facă corecția trecînd de la concentrație la activitatea soluției.

Dacă se ține seamă că între constanta adevărată de disociere K_d^* și constanta aparentă K_d există relația

$$K_d^* = K_d f_{C^+} f_{A^-}$$

[cap. IV relația (65)], înlocuind produsul coeficienților de activitate cu pătratul coeficientului mediu de activitate $\gamma_{\pm}^2$, relația (46) devine:

$$K_d^* = \frac{\Lambda^2 c \gamma_{\pm}^2}{\Lambda' (\Lambda' - \Lambda)}. \tag{47}$$

Exactitatea acestei relații a fost confirmată pentru o serie de electroliți tari, cum se vede din datele cuprinse în tabela 37, ceea ce arată că legea acțiunii maselor poate fi folosită și la electroliții tari dacă se iau în considerare abaterile datorite acțiunilor interionice, lucru de care teoria clasică a lui Arrhenius nu a ținut seamă.

Conductivitatea echivalentă sub curenți de înaltă frecvență. Existența atmosferei ionice și a timpului său finit de relaxare permite cla-

Tabela 37

Constanta de disociere și coeficienții medii de activitate la electroliții tari

Electrolitul	c	Λ/Λ'	$\gamma_{\pm}$	K_d^*	Electrolitul	c	Λ/Λ'	$\gamma_{\pm}$	K_d^*
KNO_3	0,01	0,994	0,916	1,40	$AgNO_3$	0,01	0,993	0,902	1,10
	0,02	0,989	0,878	1,38		0,02	0,989	0,857	1,31
	0,05	0,795	0,806	1,32		0,05	0,973	0,738	1,12
	0,10	0,961	0,732	1,37		0,10	0,957	0,723	1,23
						0,50	0,883	0,526	1,18

rificarea fenomenului, inexplicabil în vechea teorie, că conductivitatea echivalentă crește la frecvențe foarte mari ale curentului alternativ. Dependența conductivității echivalente de frecvențele înalte este cunoscută sub numele de *dispersia conductibilității* sau *efectul Debye-Falkenhagen.*

Dacă se aplică unui electrolit o tensiune alternativă de frecvență foarte înaltă, astfel încît perioada de vibrație să fie mai mică decît timpul de relaxare al atmosferei ionice, simetria atmosferei ionice nu va fi distrusă, deoarece ionul central rămîne practic nemișcat și atmosfera ionică rămîne simetrică.

Deci, cu creșterea frecvenței forța de relaxare dispare total sau parțial. În consecință, conductivitatea echivalentă a soluției trebuie să fie mai mare pentru curenții de frecvență foarte înaltă decît pentru curenții alternativi de joasă frecvență sau pentru curentul continuu. Frecvența care poate produce o mărire a conductivității echivalente este aproximativ $1/t$, în care t este timpul de relaxare; după cum s-a arătat în relația (34), pentru un electrolit binar:

$$t = \frac{71{,}3 \cdot 10^{-10}}{cz\Lambda} [\text{s}].$$

În acest caz, frecvența f necesară să producă o conductivitate echivalentă anormală, este

$$f = \frac{cz\Lambda}{71{,}3 \cdot 10^{-10}} [\text{Hz}] \tag{48}$$

Lungimea de undă corespunzătoare, în cm, se obține împărțind viteza luminii, adică $3 \cdot 10^{10}$ cm/s, la această frecvență; împărțind cu 10^2 se obține lungimea de undă λ, în metri:

$$\lambda = \frac{2{,}14}{cz\Lambda} [\text{m}]. \tag{49}$$

Pentru un electrolit uni-univalent la concentrația 0,001 m, efectul de dispersie apare la o lungime de undă de 20 m sau mai mică. Cu cît valența ionului și concentrația sînt mai mari, cu atît va fi mai mică lungimea de undă necesară pentru apariția fenomenului de dispersie.

Concluziile teoretice asupra dispersiei conductibilității sub curenții de înaltă frecvență au putut fi confirmate și experimental prin încercările lui Sack; primele încercări s-au făcut asupra soluțiilor de clorură de potasiu la concentrații 10^{-2}, 10^{-3} și 10^{-4} mol/l și apoi pen-

tru soluțiile altor electroliți cu valențe diferite, pentru concentrații de 10^{-4} mol/l. Din rezultatele obținute se vede că efectul de asimetrie al atmosferei ionice dispare pe măsură ce lungimea de undă este mai mică (respectiv frecvența mai înaltă); acest efect nu se observă pînă ce nu se atinge o lungime de undă suficient de mică. Conform relației (49), cu cît concentrația este mai mare, cu atît lungimea de undă necesară este mai mică, după cum se confirmă experimental pentru clorura de potasiu (fig. 39, *a*). În figură $\Lambda r_1 / \Lambda r_2$ reprezintă raportul între dispersia conductibilității sub un curent alternativ de frecvență foarte mare și dispersia conductibilității sub un curent de frecvență mică. Cu cît valența este mai mare, cu atît variația conductivității echivalente pentru aceeași frecvență este mai mică, cum arată datele experimentale din fig. 39, *b*.

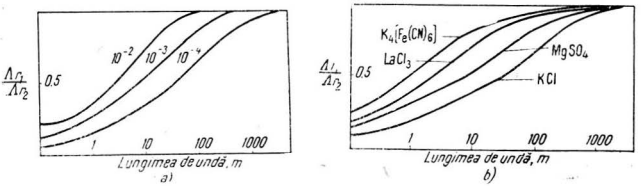


Fig. 39. Dispersia conductibilității:
a — la soluții de clorură de potasiu de concentrații diferite; *b* — la soluții de diverși electroliți.

Efectul de dispersie se măsoară de obicei prin comparație cu efectul asupra soluțiilor de clorură de potasiu; s-au obținut rezultate care concordă cu teoria, pentru o serie de electroliți de valență diferită.

Lungimea de undă necesară scade cu ridicarea temperaturii sau cu micșorarea constantei dielectrice, ceea ce confirmă deducerile teoretice.

Conductivitatea echivalentă la tensiuni foarte înalte ale curentului. Un fenomen analog celui precedent și care pare neexplicabil în teoria clasică a conductibilității se petrece cînd un electrolit este supus acțiunii unui cîmp electric foarte intens.

Cînd tensiunea aplicată este de aproximativ 20 000 V/cm, ionul se deplasează cu o viteză de aproximativ 1 m/s și, în acest fel, în timpul de relaxare el parcurge un drum care depășește de cîteva ori grosimea efectivă a atmosferei ionice. În consecință, ionul care se deplasează nu mai este influențat de atmosfera ionică deoarece aceasta nu mai are timpul să se formeze. În aceste condiții, atît efectul de relaxare, cît și efectul electroforetic scad mult și, la tensiuni foarte înalte, trebuie să dispară. În acest caz conductivitatea echivalentă la orice concentrație va fi mai mare decît la tensiunile joase. Acest fenomen, observat de W i e n încă înainte de a i se putea da o interpretare teoretică, poartă numele de *efectul Wien*.

Efectul Wien este cu atît mai pronunțat, cu cît concentrația soluției este mai mare, adică cu cît acțiunea forțelor interionice, datorită atmosferei ionice, este mai mare; concluziile teoretice au fost confirmate și experimental.

Valoarea conductivității echivalente variază și în funcție de valența ionilor. În fig. 40 se reprezintă variația conductivității echivalente a patru electroliți, care la tensiuni joase au conductivități echivalente egale. Conductivitatea echivalentă crește cu gradientul de potențial aplicat, cu atît mai mult cu cît valența ionului este mai mare. La gradiente de potențial depășind 20 000 V/cm, conductivitatea echivalentă tinde spre limită, deoarece efectul de relaxare și cel electroforetic dispar complet.

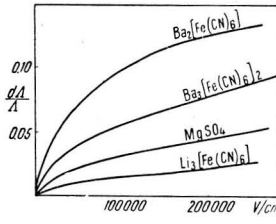


Fig. 40. Efectul Wien la electroliți cu tipuri de valențe diferite.

Experimental s-a stabilit că efectul Wien, la acizi și baze slabe care sînt destul de puțin disociate, este de cîteva ori mai mare decît era de așteptat din cercetările teoretice; pe de altă parte, această abatere crește cu tensiunea aplicată soluției. Explicarea pare a fi următoarea.

Este evident că un cîmp electric de intensitate foarte ridicată poate provoca o disociație alternativă a moleculelor acidului, ceea ce provoacă o mărire a gradului de disociere și, în consecință, și o mărire a efectului Wien; acest fenomen este cunoscut sub numele de *efect de disociere sub acțiunea cîmpului.*

În cazul electroliților tari, complet disociați, conductivitatea echivalentă la tensiuni foarte înalte este apropiată de valoarea sa la diluție infinită.

Explicarea fenomenului de dispersie a conductibilității și a efectului Wien, relațiile cantitative stabilite pentru studiul lor, precum și verificarea experimentală a ecuațiilor stabilite sînt o nouă dovadă asupra justeței teoriei acțiunilor interionice și a existenței atmosferei ionice ce înconjoară fiecare ion; de aceea, această teorie este considerată astăzi ca singura care explică în mod satisfăcător acțiunea ionilor în soluție.

D. ANALIZA CONDUCTOMETRICĂ

Numeroase reacții chimice ca, de exemplu, reacțiile de precipitare, de neutralizare, reacțiile de saturație și, în general, diversele schimburi de ioni care se produc cînd se amestecă două soluții, sînt însoțite de variația mai mult sau mai puțin accentuată a conductivității acestor soluții; pe acest fenomen se bazează în esență analiza conductometrică sau *conductometria.*

Principiul metodei. Dacă în soluția unui electrolit se introduce cu încetul un reactiv titrat, convenabil ales, care să scoată din soluție unul din ioni, înlocuindu-l cu un ion cu conductivitate mai mică, conductivitatea (conductibilitatea specifică) soluției va scădea pe măsura adăugării de reactiv. Cînd ionul este complet precipitat, conductivitatea soluției trece printr-un minim; continuînd să se adauge reactiv, conductivitatea crește din nou.

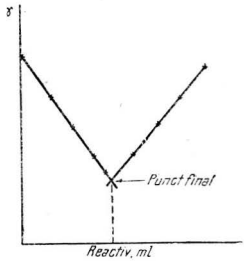


Fig. 41. Curba de titrare conductometrică.

Se poate explica ușor mecanismul de titrare luînd ca exemplu titrarea unui acid tare (de exemplu HCl) cu o bază tare (de exemplu NaOH); reacția de neutralizare este

$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) = \\ = Na^+ + Cl^- + H_2O.$$

Prin titrare, ionii H^+ cu conductivitate ionică foarte mare sînt blocați în molecule de apă nedisociate și locul lor este ocupat de ionii Na^+ cu conductivitate ionică mică. La punctul de neutralizare se obține conductivitatea minimă; continuînd adăugarea de bază se introduc în soluție ioni OH^- în cantitate din ce în ce mai mare. Acești ioni, avînd o conductivitate ionică mare, conductivitatea soluției va crește pe măsură ce se adaugă o nouă cantitate de reactiv.

Reprezentînd grafic conductivitatea soluției de titrat în funcție de volumul reactivului adăugat se obține curba din fig. 41. Stabilind astfel condițiile de lucru încît variația volumului soluției să fie neglijabilă, conductivitatea soluției va fi o funcție liniară de cantitatea de reactiv adăugat; în aceste condiții fig. 41 constă din două drepte care se intersectează la punctul de echivalență.

Cunoscînd cantitatea de reactiv introdus și ecuația reacției chimice, se poate determina cantitatea de sare titrată, folosind ca indicator în locul indicatorilor de culoare variația conductivității soluției.

Prin analiza conductometrică se pot obține rezultate foarte exacte, dacă măsurătorile sînt făcute cu atenție, luîndu-se anumite precauții ca, de exemplu, menținerea temperaturii constante și o variație cît mai mică a volumului soluției.

Reactivi. La determinările conductometrice se folosesc soluții cît mai diluate și reactivi de titrare cît mai concentrați, deoarece o variație mare de volum în timpul titrării influențează concentrația ionică a soluției și, în consecință, falsifică valorile conductivității. Se întrebuințează, de obicei, soluții de concentrație 0,002—0,001 n; de altfel, metoda conductometrică este specifică pentru titrarea soluțiilor foarte

diluate și, în cazul titrării acizilor tari, se poate lucra cu soluții pînă la o concentrație de 0,0001 n.

De asemenea, pentru a evita necesitatea de a ține seamă de variația volumului, la titrare se folosesc reactivi mult mai concentrați; de obicei, concentrația reactivului trebuie să fie de cel puțin 10 ori mai mare decît a soluției de analizat; concentrația reactivului variază, după caz, între 0,1 și 0,01 n.

Pentru introducerea reactivului se întrebuințează microbiurete foarte înguste, cu un volum de 2 ml, divizate în sutimi de mililitru și permițînd citirea unei jumătăți de sutimi.

Reactivul de titrare trebuie astfel ales, încît ionul care rămîne în soluție în locul ionului blocat prin reacția de titrare să aibă o mobilitate cît mai mică; în felul acesta conductivitatea soluției scade pe măsură ce titrarea înaintează. În cazul neutralizărilor, în special al titrării acizilor tari cu baze tari, nu sînt necesare precauții deosebite, deoarece ionii H^+ sau OH^- sînt blocați sub formă de molecule de apă nedisociate, iar locul lor este ocupat de ioni cu mobilitate mult mai mică decît a ionilor H^+ și OH^-. În cazul reacțiilor de precipitare, ionul reactivului, care rămîne liber în soluție în locul ionului precipitat, trebuie să aibă o mobilitate mai mică și deci să fie mai puțin conductor. Astfel, pentru a precipita ionul Ba^{2+} se va întrebuința ca reactiv sulfatul de litiu sau sulfatul unei baze organice; pentru a precipita ionul SO_4^{2-} se va întrebuința acetatul de bariu sau benzidina etc.

Deoarece, în general, conductivitatea soluției (la diluții mai mari) variază liniar cu concentrația, este suficient să se facă 8—10 determinări care să cuprindă porțiunea dinainte și de după punctul final; punctul de intersecție a celor două drepte, de pantă diferită, corespunde cu punctul de echilibru al reacției. Nu se folosesc punctele care nu se încadrează în cele două ramuri ale curbei.

Fenomenele secundare pot transforma acest punct într-o curbă mai mult sau mai puțin prelungită spre cele două părți, de exemplu în cazul neutralizării acizilor sau bazelor slabe, la hidroliza unei sări formată dintr-o bază slabă și un acid tare și în cazul precipitatelor care sînt solubile într-o oarecare măsură. Hidroliza dăunează numai cînd atinge valoarea enormă de 20%; solubilitatea precipitatelor se poate micșora adăugînd alcool la soluția de analizat.

Determinarea experimentală. Vasele de conductibilitate folosite la titrare au o formă oarecum adaptată acestui tip de măsurători; condiția principală este ca electrozii să fie așezați vertical, pentru ca să nu împiedice amestecarea reactivului cu soluția de analizat introdusă în vas. Electrozii sînt formați din două plăci de platină platinată P_1 și P_2, cu diametrul de aproximativ 10—20 mm, așezate vertical, față în față, la o distanță determinată. Conexiunea celulei de conductibilitate cu puntea se face cu ajutorul celor două brațe laterale care fac legătura în interior cu electrozii (fig. 42). Vasul este fixat cu ajutorul unui suport special, într-un termostat cu apă sau cu ulei, care menține temperatura de lucru constantă.

Pentru măsurarea conductivității se poate folosi o punte Kohlrausch clasică (fig. 30) sau orice punte obișnuită.

În majoritatea cazurilor nu se cer măsurători de mare precizie, pentru că nu interesează valoarea intrinsecă a conductivității γ, ci numai variația sa în funcție de concentrație; de aceea s-au construit dispozitive de lucru mai comode, dar cu un grad de precizie mai redus. De exemplu, aparate la care în locul telefonului se folosește un dis-

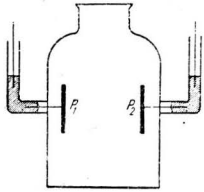


Fig. 42. Celulă de titrare conductometrică:
P_1, P_2 — electrozi.

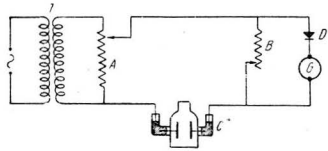


Fig. 43. Schema instalației de titrare conductometrică, alimentate cu curent alternativ:
T — transformator; *G* — galvanometru; *D* — redresor; *A*, *B*, — șunturi; *C* — vas de conductibilitate.

pozitiv vizual, aparate în care se măsoară cu un ampermetru așezat în serie intensitatea curentului alternativ care trece prin celulă; dacă tensiunea curentului este constantă, conform legii lui Ohm, intensitatea curentului este direct proporțională cu conductivitatea circuitului. Pentru scopuri analitice este necesară numai cunoașterea variației conductivității în timpul titrării, respectiv variația intensității curentului sub tensiune constantă.

Un astfel de dispozitiv este reprezentat în schema din fig. 43; ca sursă de curent alternativ se folosește curentul de rețea, trecut printr-un transformator *T* pentru a reduce tensiunea la 3—5 V. Secundarul transformatorului este legat în circuitul de titrare format din vasul de titrare *C*, galvanometrul *G* pentru curent alternativ și redresorul *D*.

Rezistențele *A* și *B*, de 400 Ω fiecare, servesc drept șunturi pentru reglarea intensității curentului, astfel încît să corespundă caracteristicilor galvanometrului *G*. Ca redresor poate servi un detector cu galenă, sau un redresor cu oxid de cupru sau cu lămpi, care redresează și amplifică curentul. Se pot înlocui, dacă este necesar, redresorul *D* și galvanometrul *G* cu un miliampermetru pentru curent alternativ. Se introduce soluția de titrare în celula de conductibilitate *C*, se așază rezistențele *A* și *B* în poziție convenabilă și se măsoară intensitatea cu ajutorul galvanometrului *G*; se urmărește apoi variația intensității curentului în timpul titrării și se reprezintă grafic această variație în funcție de volumul reactivului adăugat. Punctul final va fi determinat, cum s-a arătat, de intersecția celor două ramuri ale curbei de titrare.

Aplicații. Cazurile cele mai des întîlnite la titrare sînt următoarele:

1) Titrarea unui acid tare cu o bază tare. Această operație se aseamănă în totul cu titrarea acidului clorhidric cu hidroxid de sodiu, descrisă mai sus; soluția acidă schimbă ionii H^+ cu ionii B^+, care fiind mai puțin mobili fac să scadă conductivitatea soluției. Cînd reacția de saturare este terminată, prin adăugare ulterioară de bază la ionii B^+ A^- ai soluției se introduc ioni B^+ OH^- și conductivitatea crește repede, ionii OH^- fiind foarte mobili. Curba ia astfel forma *ANB*, unde punctul *N* corespunde punctului de echivalență (fig. 44, *a*).

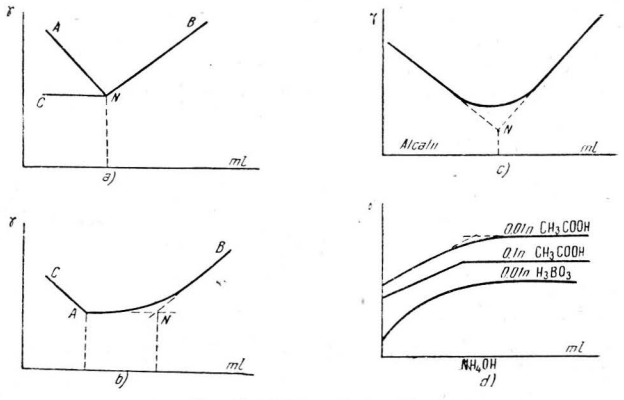


Fig. 44. Titrări conductometrice:

a — titrarea unui acid tare cu o bază tare și a unui acid slab cu o bază tare; *b* — titrarea unui amestec de acid tare și acid slab; *c* — deplasarea unei baze slabe dintr-o sare cu un acid tare; *d* — titrarea unui acid slab cu o bază slabă.

2) Titrarea unui acid slab cu o bază tare. Fie, de exemplu, sistemul $CH_3COOH + NaOH$. Prin saturarea acidului acetic 0,1 n se obține ramura *CN* (fig. 44,*a*), deoarece acetatul de sodiu este mult mai disociat decît acidul acetic; la diluții foarte mari însă, de exemplu 0,0005 n, acidul acetic este aproape complet disociat și atunci ramura *CN* corespunzînd saturației se apropie de ramura *AN* a acizilor tari.

3) Titrarea unui amestec de acid tare și acid slab. Mersul curbei de saturație (fig. 44,*b*) dă exact cantitatea celor doi acizi în soluție; ea se compune din segmentul *CA* pentru acidul tare, *AN* pentru acidul slab și *NB* pentru excesul de bază, după ce s-a depășit punctul neutru. Astfel, cu ajutorul unei baze tari, se pot deplasa bazele slabe dintr-o sare a lor cu un acid tare; de exemplu, adăugînd Na_2CO_3 la o soluție de NH_4Cl se obține curba din fig. 43,*c*. Apariția fenomenelor de hidroliză poate modifica curba de titrare.

4) Titrarea unui acid slab cu o bază slabă. Prima ramură a curbei de titrare, pînă la punctul de echivalență, va fi ascendentă (fig. 44, *d*); conductivitatea va crește deoarece sarea formată este mult mai disociată; după punctul de echivalență conductivitatea rămîne constantă. Hidroliza poate denatura titrarea, iar în unele cazuri,

de exemplu la titrarea acidului boric cu amoniac, punctul de echivalență este complet mascat.

5) Reacții de precipitare. Diluția cea mai recomandabilă este de 0,002 n. Reactivul precipitant trebuie astfel ales încît ionul care rămîne liber să aibă o mobilitate cît mai mică. Pentru reacțiile în care precipitatul este foarte puțin solubil curba ia forma curbei teoretice; pentru reacțiile în care precipitatul are un produs de solubilitate mai mare, curba ia forma din fig. 45,*a*.

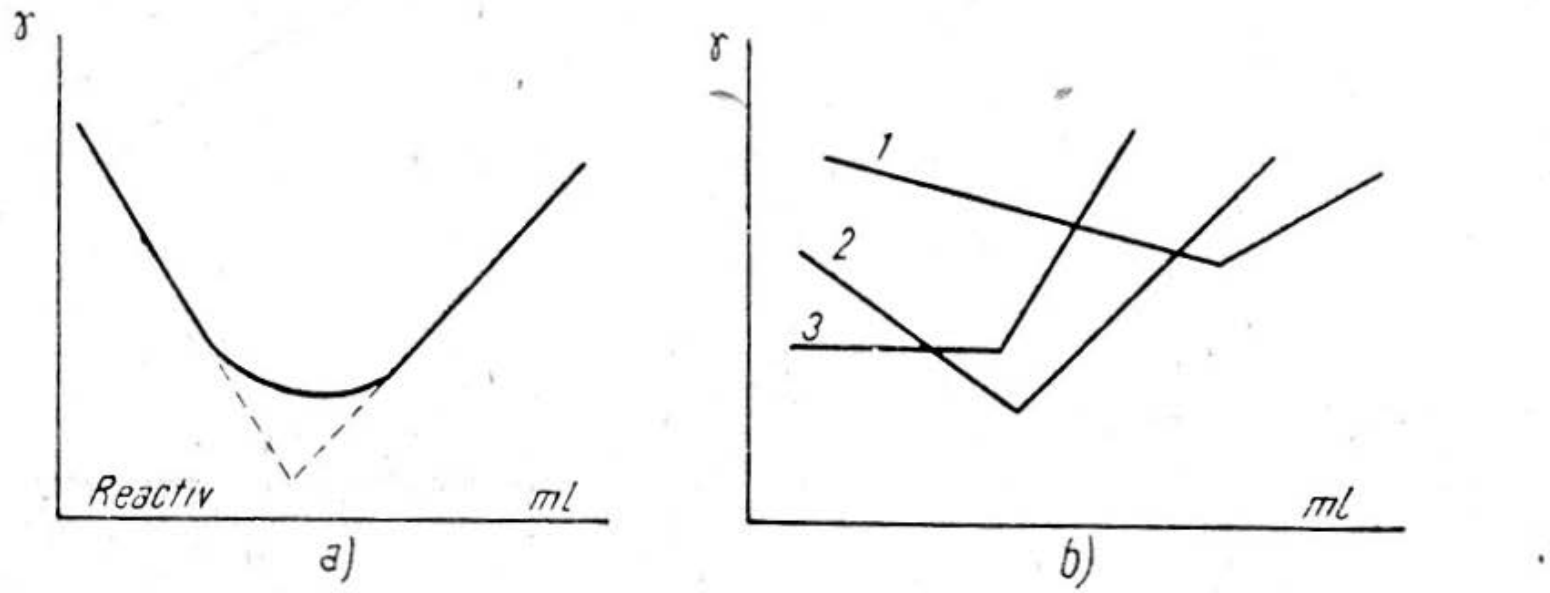


Fig. 45. Curbe de titrare:

a — curba unei reacții de precipitare (precipitat cu produs de solubilitate mare); *b* — titrarea unui amestec de ioni Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}.

Se pot doza, de asemenea, fără o separare prealabilă, sărurile de calciu, stronțiu și bariu în amestec, împărțind soluția în trei porțiuni egale. La prima porțiune se adaugă două volume de alcool și cu o soluție de sulfat de litiu se precipită sulfații de calciu, stronțiu și bariu (curba *1*, fig. 45,*b*). În a doua porțiune, la care se adaugă un volum de alcool, se precipită cromații de bariu și stronțiu (curba *2*), iar în a treia porțiune, la care se adaugă un volum de alcool, se precipită bariul cu fluosilicat de cupru (curba *3*).

CAPITOLUL VII

FORȚA ELECTROMOTOARE

A. ELEMENTE GALVANICE

Procesele electrochimice necesită sau pun în libertate energie electrică; energia electrică exprimă produsul dintre forța electromotoare E și cantitatea de electricitate q, adică $W = E\,q$. În capitolele precedente, studiind procesele de transformare a energiei electrice în energie chimică și legile electroliților, s-a luat în considerare numai cantitatea de electricitate. Forța electromotoare are însă o importanță fundamentală în electrochimie; studiul său conduce la cunoașterea mecanismului energetic al reacțiilor electrochimice, iar din punct de vedere practic, la determinarea condițiilor de lucru în toate procesele electrolitice.

Studiul forței electromotoare este strîns legat de fenomenele de transformare a energiei chimice în energie electrică, adică de fenomenele inverse electrolizei; aceste fenomene fac obiectul cap. VII și VIII.

Forța electromotoare (prescurtat f.e.m.) reprezintă *diferența de potențial E care apare între doi electrozi, cînd aceștia nu sînt reuniți printr-un circuit exterior* (circuit deschis).

Elemente galvanice (pile electrice). Dispozitivele în care energia chimică este transformată în energie electrică și, prin urmare, pot produce o forță electromotoare proprie se numesc *elemente galvanice* sau *pile electrice*; ele pot fi considerate ca cele mai elementare surse producătoare de curent.

Prin pilă electrică se înțelege de obicei un lanț electrochimic format din doi conductori electronici (metale) reuniți prin unul sau mai mulți conductori ionici (soluții de electroliți). Să considerăm cazul cel mai simplu, cînd pila este formată din doi conductori metalici M_1 și M_2 reuniți prin soluția unui electrolit; pila se va nota:

$$M_1 \mid \text{soluție de electrolit} \mid M_2$$

Se numesc *electrozi* ai pilei sistemele formate din conductorii electronici și soluțiile în care aceștia sînt cufundați; în cazul de mai sus electrozii vor fi $M_1 \mid$ soluție și $M_2 \mid$ soluție. La suprafața de separație a două faze apare întotdeauna o diferență de potențial; diferența de potențial care se formează între conductorul electronic și cel ionic se numește *potențial de electrod* și se notează cu e.

Întocmai ca și la electroliză, procesele care se petrec la electrod sînt întotdeauna legate de variația sarcinilor atomilor sau ionilor,

adică sînt fenomene de oxido-reducere; pentru obținerea curentului este deci necesară obținerea unei reacții de oxido-reducere, astfel încît procesele de oxidare și de reducere să decurgă separat la cei doi electrozi. În felul acesta se creează diferențe de stare a electrozilor și, deci, aceștia vor avea potențiale electrice diferite.

Dacă în pilă nu mai sînt alte diferențe de potențial, *forța electromotoare a pilei va fi egală cu suma algebrică a celor două potențiale de electrod.*

Electrodul la care are loc fenomenul de oxidare, unde prin urmare va fi un exces de electroni, este considerat ca *electrod negativ;* celălalt electrod, la care are loc un fenomen de reducere, deci o captare de electroni, este *electrodul pozitiv* al pilei. Convențional se consideră ca *forță electromotoare a pilei diferența dintre potențialul electrodului pozitiv* e_+ *și potențialul electrodului negativ* e_-, adică

$$E = e_+ - e_-. \tag{1}$$

Fie, de exemplu, pila *Daniel-Iacobi*

$$- \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \vdots \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu} +$$

formată dintr-o lamă de zinc cufundată într-o soluție de $ZnSO_4$ și o lamă de cupru cufundată într-o soluție de $CuSO_4$; cele două soluții sînt separate printr-un perete poros semipermeabil.

Cînd pila debitează curent, zincul (electrodul negativ) se dizolvă, în timp ce cuprul din soluția de $CuSO_4$ se depune pe cupru (electrodul pozitiv).

Reacția chimică care produce curentul în această pilă este

$$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu} \text{ sau}$$
$$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftarrows \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}.$$

Dacă nu se ține seamă de diferența de potențial care apare între cele două faze lichide și care poate fi făcută neglijabilă, forța electromotoare a pilei va fi

$$E = e_{\text{Cu}} - e_{\text{Zn}}.$$

Electrodul negativ (în cazul de mai sus, zincul) este *anodul pilei,* pentru că procesul electrochimic care se produce este o oxidare, și anume dizolvarea zincului: $\text{Zn} - 2\,\varepsilon \rightarrow \text{Zn}^{2+}$; electrodul pozitiv este *catodul pilei,* pentru că dă naștere unui proces de reducere (descărcarea hidrogenului sau a unui ion metalic). Trebuie să se remarce că reacția în pilă este inversă reacției din celula de electroliză.

În multe elemente galvanice energia electrică este generată de o transformare chimică totală, care poate fi considerată ca suma tuturor proceselor chimice care se petrec în interiorul elementului; un astfel de element este o *pilă chimică.*

În alte elemente reacția chimică nu este totală, iar procesele la cei doi electrozi sînt exact contrare; în timpul funcționării se petrece un transport de materie din soluția mai concentrată în soluția mai di-

luată. În acest caz, energia electrică generată apare ca un rezultat al transformării rezervei de energie ce însoțește transportul substanței între cele două soluții de concentrație diferită; aceste elemente sînt cunoscute sub numele de *pile de concentrație*.

Pile reversibile și **pile ireversibile.** Din punctul de vedere al reversibilității dintre energia chimică consumată și energia electrică generată, pilele se împart în două grupe.

1. *Pile ireversibile.* Elementul clasic din această grupă este pila Volta

$$Zn \mid H_2SO_4 \text{ soluție} \mid Cu$$

Reacția chimică, generatoare de curent, este

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2 \text{ sau } Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$$

În acest tip de pile, reacția electrochimică la electrozi se petrece chiar dacă pila nu produce curent (circuitul exterior al pilei este deschis). Elementele din această grupă sînt ireversibile din punct de vedere termodinamic, deoarece pentru ca sistemul să fie termodinamic reversibil, starea sa de echilibru trebuie să poată fi atinsă în orice stadiu; însă, dizolvarea spontană a zincului în contact cu soluția arată că sistemul nu poate fi echilibrat.

Dacă prin pila Volta se trece un curent exterior cu o f.e.m. foarte puțin superioară, în sens opus, în procesul de electroliză care are loc electrodul de cupru se dizolvă, iar pe zinc se descarcă hidrogen; nu se produce deci reacția inversă aceleia corespunzătoare debitării curentului electric, deci pila nu se comportă nici din acest punct de vedere, reversibil.

Pilele ireversibile dau la început o forță electromotoare mare, pe care apoi o pierd repede prin polarizare.

2. *Pile reversibile.* În aceste elemente, reacția electrochimică la electrozi nu are loc decît cînd se închide circuitul exterior; cantitatea de electricitate produsă este proporțională cu transformarea chimică generatoare de curent, conform legii lui Faraday.

Tipul clasic al acestei categorii de elemente galvanice este pila Daniel-Iacobi

$$Zn \mid ZnSO_4 \vdots CuSO_4 \mid Cu$$

descrisă mai sus. Dacă prin această pilă se trece în sens contrar un curent electric exterior, cu o f.e.m. foarte puțin superioară f.e.m. a pilei, se produce reacția chimică inversă: electrodul de cupru se dizolvă în soluția de sulfat de cupru, iar pe electrodul de zinc se depune zincul din soluția de sulfat de zinc. Dacă curentul exterior este egal cu cel al pilei, aceasta rămîne în echilibru și nu produce curent; dacă curentul exterior este puțin mai slab, pila continuă să producă curent. Aceste experiențe verifică deci reversibilitatea termodinamică a pilei.

Trebuie să se observe că elementele galvanice rămîn reversibile numai cînd curentul exterior care traversează pila este foarte mic, astfel încît sistemul nu iese în mod practic din starea de echilibru; în

caz contrar, din cauza unei difuziuni relativ lente apar gradienți de potențial care fac ca sistemul să nu mai poată fi considerat în stare de echilibru.

Teoretic, se poate spune că energia electrică maximă, dată de un element reversibil, este suficientă, la temperatură constantă, pentru a-l readuce la starea inițială. O pilă electrică funcționînd în aceste condiții produce un lucru maxim și, în consecință, poate fi studiată din punct de vedere termodinamic.

Pilele reversibile pot păstra timp îndelungat aproape aceeași forță electromotoare, dacă nu au debitat un curent prea puternic.

Electrozi reversibili. Un electrod reversibil termodinamic este format din următorul sistem: conductor electronic | conductor ionic, în care starea de echilibru între electrod și soluția în care este cufundat poate fi atinsă în orice stadiu. Se cunosc mai multe tipuri de electrozi reversibili:

1. *Electrozi de tipul întîi.* Cei mai simpli electrozi din această grupă sînt electrozii formați dintr-un metal cufundat în soluția unei sări a metalului respectiv, de exemplu: $Ag \mid AgNO_3$; $Cu \mid CuSO_4$; $Au \mid AuCl_3$ etc.

Tot din această grupă fac parte electrozii formați dintr-un gaz în contact cu o soluție conținînd ionii acestui gaz, de exemplu: $H_2 \mid H_2SO_4$; $Cl_2 \mid KCl$; $O_2 \mid KOH$. În acest caz, electrodul este format dintr-o lamă de platină platinată saturată cu hidrogen sau alt gaz și cufundată în soluția ce conține ionii gazului respectiv.

Electrozii formați dintr-un metal sau din hidrogen gazos în contact cu o soluție avînd ioni comuni cu electrodul sînt reversibili în raport cu cationul; electrozii formați dintr-un gaz (oxigen, clor, brom etc.) în contact cu o soluție avînd ioni comuni sînt reversibili în raport cu anionul. Procesele care se petrec la electrod în cele două cazuri sînt:

— reversibilitatea față de cation: $M \rightleftarrows M^+ + \varepsilon$.

— reversibilitatea față de anion: $A + \varepsilon \rightleftarrows A^-$,

direcția reacției depinzînd de direcția trecerii curentului.

2. *Electrozi de tipul al doilea.* Electrozii cei mai importanți din această grupă sînt formați dintr-un metal în contact (înconjurat) cu o sare a sa insolubilă, cufundat într-o soluție a unei sări avînd același anion cu sarea insolubilă; de exemplu:

$$Ag \mid AgCl \mid KCl\,; \quad Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid KCl\,; \quad Hg \mid Hg_2SO_4 \mid K_2SO_4 \text{ etc.}$$

Acest tip de electrozi se comportă ca și cum ar fi reversibili în raport cu anionul comun, în cazul de mai sus cu ionul Cl^- sau SO_4^{2-}. Procesul care are loc la electrod constă fie din trecerea metalului, care formează electrodul, sub formă de ioni metalici în soluție și unirea lor cu anionii soluției formînd sare insolubilă, fie invers, prin descărcarea ionului metalic și eliberarea anionilor în soluție; astfel, pentru electrodul $Ag \mid AgCl$ avem

$$Ag\ (solid) \rightleftarrows Ag^+ + \varepsilon$$

și

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\ (solid)$$

Reacția totală de echilibru va fi

$$AgCl\ (solid) + \varepsilon \rightleftarrows Ag\ (solid) + Cl^-$$

O reacție analogă se poate scrie pentru electrozii cu gaz de tipul întîi:

$$\frac{1}{2} Cl_2 + \varepsilon \rightleftarrows Cl^- \text{ sau } \frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2\varepsilon \rightleftarrows 2\,OH^-.$$

În acest caz însă sursa de ioni nu mai este sarea solidă greu solubilă.

Tot ca electrozi de acest tip se pot considera electrozii cu oxid, ca de exemplu electrozii: $Sb \mid Sb_2O_3 \mid KOH$ sau $Bi \mid Bi_2O_3 \mid NaOH$ sau $As \mid As_2O_3 \mid KOH$. Acești electrozi sînt reversibili în raport cu ionii OH^- și, în consecință, ținînd seamă de echilibrul de disociere al apei, sînt reversibili și în raport cu ionii H^+ ai soluției; acest tip de electrozi vor fi studiați mai amănunțit la determinarea exponentului de hidrogen (*pH*).

În general, toți electrozii de tipul al doilea au o mare importanță practică în electrochimie, pentru că sînt ușor de confecționat și ușor de manipulat; ei înlocuiesc, de exemplu, foarte ușor și simplu electrozii cu halogeni.

3. *Electrozi de tipul al treilea.* Electrozii din această grupă, foarte rar întîlniți în practică, sînt formați dintr-un metal, o sare a sa puțin solubilă, o altă sare mult mai puțin solubilă cu același anion ca și prima și, în sfîrșit, soluția unei sări metalice avînd cationul comun cu al sării a doua, ca de exemplu

$$Pb \mid PbC_2O_4\ (solid) \mid CaC_2O_4\ (solid) \mid CaCl_2 \text{ soluție}$$

În acest electrod plumbul trece întîi în soluție sub formă de ioni Pb^{2+} care se combină cu ionii $C_2O_4^{2-}$ pentru a forma oxalat de plumb, adică

$$Pb \rightleftarrows Pb^{2+} + 2\varepsilon \text{ și } Pb^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows PbC_2O_4\ (solid).$$

Prin precipitarea unei părți de $C_2O_4^{2-}$ din soluție, o parte din CaC_2O_4 trece în soluție, pentru că produsul său de solubilitate rămîne neschimbat, adică

$$CaC_2O_4\ (solid) \rightleftarrows Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$

iar reacția totală va fi

$$Pb\ (solid) + CaC_2O_4\ (solid) \rightleftarrows PbC_2O_4\ (solid) + Ca^{2+} + 2\varepsilon$$

Sistemul se comportă deci ca și cînd electrodul reversibil ar fi luat în raport cu ionul Ca^{2+}; acest tip de electrozi prezintă mare importanță cînd trebuie să se realizeze un electrod cu un metal alcalino-pămîntos, calciul de exemplu, care este foarte greu de realizat cu calciul metalic.

4. *Electrozi de tipul al patrulea.* Aceștia sînt electrozi de oxido-reducere (redox), formați dintr-un metal neatacabil, în general platina sau aurul, cufundați într-o soluție care conține un sistem oxido-reducător, ca de exemplu:

$$Pt \mid Fe^{2+} / Fe^{3+}; \quad Pt \mid Sn^{2+} / Sn^{4+}; \quad Au \mid Ce^{3+} / Ce^{4+} \text{ etc.}$$

Ca și în cazul electrozilor cu gaz de tipul întîi, electrodul metalic joacă rolul de simplu conductor și indicator al stării oxidate și reduse din soluția al cărei echilibru este

$$\text{stare redusă} \rightleftarrows \text{stare oxidată} + z\varepsilon,$$

în care z este numărul de electroni de schimb între starea redusă și cea oxidată.

Pentru ca acest electrod să se comporte ca un electrod reversibil, în soluție trebuie să fie prezente ambele stări ale sistemului.

Semnul f.e.m. și al potențialului de electrod. Pentru stabilirea semnului potențialului electrozilor reversibili se folosește o notație convențională: se ia semnul sarcinii pe care o are metalul în raport cu soluția, conform teoriei tensiunii de disoluție (v. mai departe Teoria osmotică). Metalele cu tensiune de disoluție mare (Na, Mg, Zn, Cd, Fe etc.) se vor încărca negativ și vor avea potențiale negative, iar cele cu tensiune de disoluție mică (Cu, Ag, Pt, Au) se vor încărca pozitiv și vor avea potențiale pozitive (v. tabela 41). Electrozii cu anioni se încarcă pozitiv în raport cu soluția și vor avea potențiale pozitive.[1]) Sistemele de oxido-reducere se notează în mod asemănător cu electrozii de tipul întîi și al doilea.

Să considerăm o pilă și cei doi electrozi ai săi; la unul din electrozi are loc o liberare de electroni, la celălalt electrod, o captare de electroni. Dacă se închide circuitul exterior cu un conductor metalic, se produce o deplasare a electronilor prin conductor; toți electrozii reversibili au proprietatea de a ceda sau de a capta electroni, după caz, și această tendință este funcție de natura celor doi electrozi care formează pila. Astfel, de exemplu, electrodul Ag| AgCl în pila Ag| AgCl| KCl| $ZnSO_4$| Zn captează electronii, însă în pila Ag | AgCl | KCl | $AgNO_3$ | Ag apare ca sursă de electroni.

Semnul f.e.m. al unei pile se ia convențional; în metoda cea mai utilizată se ia potențialul electrodului pozitiv, din care se scade potențialul electrodului negativ (v. relația 1):

$$E = e_+ - e_-.$$

Pile chimice reversibile. Prin unirea a doi electrozi reversibili, a două semipile, se poate construi o pilă reversibilă. Numărul pilelor chimice care se pot forma este foarte mare; multe dintre acestea au o importanță deosebită teoretică sau practică, iar cunoașterea reacțiilor care au loc în interiorul lor este necesară la rezolvarea a numeroase probleme. Dintre cele mai caracteristice tipuri de pile chimice reversibile, se citează următoarele:

1) Pila Daniel-Iacobi, menționată mai sus, are drept sursă de electroni electrodul de zinc; reacția la acest electrod este

$$Zn = Zn^{2+} + 2\varepsilon$$

[1]) Pentru a evita confuzii, trebuie să se observe că unii autori în S.U.A. folosesc notația exact inversă; în acest caz, deci, se ia ca semn al potențialului de electrod semnul soluției și nu al electrodului.

în timp ce la celălalt electrod electronii sînt captați

$$Cu^{2+} + 2\varepsilon = Cu$$

ceea ce înseamnă că reacția totală în pilă va fi

$$Zn + CuSO_4 \rightleftarrows ZnSO_4 + Cu$$

care se mai poate pune și sub forma menționată mai înainte:

$$Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$$

Deoarece f.e.m. este funcție și de concentrație, expresia pilei trebuie să cuprindă și concentrațiile în moli/l ale soluțiilor celor doi electrozi; relația totală va fi

$$Zn + CuSO_4\ (c_1) = ZnSO_4\ (c_2) + Cu.$$

Prin urmare, prin dizolvarea unui atom-gram zinc și depunerea unui atom-gram cupru pila va produce o cantitate de electricitate egală cu $2F$. Produsul dintre f.e.m. a pilei și $2F$ reprezintă variația energiei libere a pilei, exprimată în jouli.

2) O altă pilă chimică reversibilă este formată de lanțul

$$- Zn \mid ZnSO_4 \text{ (soluție)} \mid KCl \text{ (soluție)} \mid AgCl \text{ (solid)} \mid Ag +$$

Electrodul din stînga (negativ) se dizolvă cînd pila funcționează și trece în soluție sub formă de ioni Zn^{2+}; pe electrod rămîne un exces de electroni. Electrodul din dreapta, pozitiv, captează electroni. Reacțiile sînt următoarele:

La electrodul negativ: $Zn = Zn^{2+} + 2\varepsilon$

La electrodul pozitiv: $AgCl \text{ (solid)} = Ag^+ + Cl^-$

$$Ag^+ + \varepsilon = Ag$$

Reacția finală, cînd pila debitează $2F$, se poate scrie

$$Zn + 2\ AgCl \text{ (solid)} = Zn^{2+} + 2Cl^- + 2\ Ag$$

sau

$$Zn + 2\ AgCl \text{ (solid)} = ZnCl_2 + 2\ Ag.$$

Produsul dintre f.e.m. a acestei pile și $2F$ va da variația cu semn schimbat a energiei libere, exprimată în jouli (volt-coulomb).

3) Într-un alt tip de pile cei doi electrozi sînt reversibili în raport cu același ion; aceste tipuri de pile pot fi considerate ca pile de concentrație, totuși ele sînt pile chimice deoarece energia electrică produsă este rezultatul unei reacții chimice. Astfel este, de exemplu, lanțul electrochimic

$$- Ag \mid AgCl \text{ (solid)} \mid KCl \text{ (soluție)} \mid AgNO_3 \text{ (soluție)} \mid Ag +$$

Cînd pila produce curent, electrodul negativ funcționează ca donor de electroni:

$$Ag = Ag^+ + \varepsilon$$

iar în soluție au loc reacțiile:

$$Ag^+ + K^+ + Cl^- \rightarrow AgCl + K^+$$
$$K^+ + Ag^+ + NO_3^- \rightarrow (K^+ + NO_3^-) + Ag^+$$

Electrodul pozitiv funcționează ca acceptor de electroni, adică aici se petrece reacția inversă celei de la polul negativ:

$$Ag^+ + \varepsilon = Ag\,.$$

Reacția totală va fi

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl \text{ (solid)}$$

sau

$$AgNO_3 + KCl = AgCl + KNO_3.$$

Cînd pila debitează $1F$, la polul negativ se dizolvă un atom-gram Ag și aceeași cantitate se depune la polul pozitiv.

4) Un alt exemplu de pilă de același tip este lanțul electrochimic

$$- \text{ Hg } | \text{ } Hg_2O \text{ } | \text{ KOH (soluție) } | \text{ KCl } | \text{ } Hg_2Cl_2 \text{ } | \text{ Hg } +$$

Cînd pila produce curent, au loc reacțiile chimice următoare:

La electrodul negativ: $2Hg = Hg_2^{2+} + 2\varepsilon$

în soluție $Hg_2^{2+} + (2K^+ + 2\,OH^-) = Hg_2O + H_2O + 2K^+$

și $Hg_2Cl_2 = Hg_2^{2+} + 2Cl^-$

La electrodul pozitiv: $Hg_2^{2+} + 2\varepsilon = 2Hg$.

Reacția totală, generatoare de curent, va fi deci

$$Hg_2Cl_2 + 2KOH = Hg_2O + H_2O + 2KCl$$

deci cînd pila debitează $2F$ la polul negativ se dizolvă Hg_2^{2+} (1 atom-gram), iar la polul pozitiv se depune aceeași cantitate de mercur.

5) Un alt tip de pilă poate conține un electrod cu gaz; de exemplu

$$- \text{ Zn } | \text{ } ZnSO_4 \text{ (soluție) } | \text{ KCl } | \text{ } Cl_2 +$$

Reacțiile în această pilă sînt:

la electrodul negativ: $Zn = Zn^{2+} + 2\varepsilon$

la electrodul pozitiv: $Cl_2 + 2\varepsilon = 2Cl^-$

Reacția finală va fi

$$Zn + Cl_2\,(aq) = Zn^{2+} + 2\,Cl^-\,(aq)$$

corespunzînd la $2\,F$ pentru un atom-gram zinc dizolvat.

6) O pilă chimică de mare importanță, făcînd parte tot din grupa pilelor 3 și 4, este lanțul electrochimic format din doi electrozi de hidrogen cufundați unul în soluție acidă și celălalt în soluție alcalină, de exemplu

$$- \text{ } H_2 \text{ } | \text{ NaOH (soluție) } | \text{ HCl (soluție) } | \text{ } H_2 +$$

Cînd pila funcționează, la electrodul negativ trec ioni H^+ în soluție[1]):

$$1/2\ H_2 \text{ (gaz)} = H^+ + \varepsilon\,.$$

Acești ioni reacționează imediat cu ioni OH^- cu formare de apă

$$H^+ + OH^- = H_2O\,.$$

[1]) După P. D. Lukovțev, S. D. Levina, A. N. Frumkin, Z. A. Iofa și Z. B. Pecikovskaia, acest proces are loc după schema:

$1/2\ H_2 + OH^- \rightleftarrows H_2O + \varepsilon$ adică fără formarea intermediară a ionului H^+.

La electrodul pozitiv electronii sînt captați prin descărcarea ionilor H^+

$$H^+ + \ominus \rightleftarrows 1/2\ H_2\ (gaz).$$

Reacția totală pentru debitarea unui faraday va fi

$$(Na^+ + OH^-) + (H^+ + Cl^-) = (Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

sau în ioni

$$OH^- + H^+ = H_2O.$$

7) Tot în categoria pilelor chimice intră și pilele de oxido-reducere, ca de exemplu

$$- \text{ Pt } | \text{ } Sn^{2+} / Sn^{4+} | \text{ } Fe^{2+} / Fe^{3+} | \text{ Pt } +$$

care vor fi studiate în capitolul următor.

Determinarea experimentală a f.e.m. În general, determinarea precisă a f.e.m. a unei pile nu se poate face direct cu un voltmetru obișnuit, de rezistență mică, deoarece pila va debita curent care va trece prin spirele bobinei voltmetrului și, în consecință, se va depărta de la condițiile de reversibilitate termodinamică. În aceste condiții voltmetrul măsoară numai *tensiunea la borne*, adică fracțiunea de f.e.m. care a fost utilizată în exterior. Fie (fig. 46) o pilă P și un voltmetru V legat în circuitul exterior; a_1 și a_2 sînt bornele voltmetrului, R_p reprezintă rezistența interioară a pilei, iar R_v — rezistența voltmetrului.

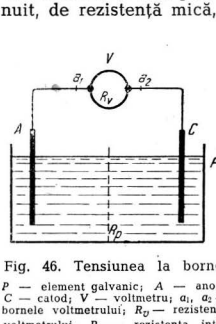


Fig. 46. Tensiunea la borne: P — element galvanic; A — anod; C — catod; V — voltmetru; a_1, a_2 — bornele voltmetrului; R_p — rezistența voltmetrului; R_p — rezistența interioară a pilei.

Conform legii lui Ohm, forța electromotoare E a acestei pile va fi

$$E = I\ (R_v + R_p), \qquad (2)$$

în care I este intensitatea curentului în circuitul total.

O parte din această forță electromotoare $E_1 = IR_v$ este utilizată în circuitul exterior, la trecerea curentului din a_1 în a_2 prin voltmetrul V, iar restul $E_2 = I\,R_p$ este utilizată de curentul ce trece prin pilă, pentru a învinge rezistența R_p a pilei (ea se pierde întotdeauna sub formă de căldură). Făcînd raportul dintre E_1 și E se obține

$$\frac{E_1}{E} = \frac{I \cdot R_v}{I(R_v + R_p)} \quad \text{sau} \quad E_1 = E \cdot \frac{R_v}{R_v + R_p}. \qquad (3)$$

Dacă R_v este foarte mare în raport cu R_p, acesta poate fi neglijat și atunci $E_1 = E$; deci, dacă rezistența voltmetrului este foarte mare în raport cu rezistența pilei, voltmetrul poate da aproximativ f.e.m. a pilei. Condițiile ideale de lucru, care corespund cu o măsurătoare precisă a f.e.m., sînt îndeplinite cînd pila nu debitează curent, ceea ce echivalează cu cazul cînd circuitul exterior este deschis. Metoda curent folo-

sită, care corespunde acestor cerințe, este metoda Poggendorf, numită și *metoda compensației* sau *opoziției*.

Metoda compensației. Principiul acestei metode este următorul. Printr-un fir metalic uniform *ab*, de mare rezistență, se trece un curent cu forța electromotoare constantă, produs de acumulatorul *Ac* (fig. 47). Pila *x*, a cărei forță electromotoare se măsoară, se leagă pe de o parte la rezistența *ab* în punctul *a*, prin polul său de același semn cu al acumulatorului *Ac* legat în acest punct, iar pe de altă parte prin intermediul unui instrument de zero este legată la cursorul mobil *S*, care se deplasează pe rezistența *ab*. Un întrerupător I_1, legat în serie, servește la închiderea și deschiderea circuitului. Se deplasează cursorul *S* până ce instrumentul de zero atinge poziția de echilibru; în acest moment căderea de potențial între *a* și *S* produsă de acumulatorul *Ac* este exact compensată de forța electromotoare E_x a pilei *x*; dacă *I* este intensitatea curentului în circuitul *ab*, se poate scrie

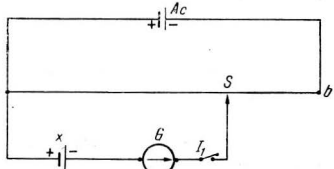


Fig. 47. Schema dispozitivului pentru determinarea f.e.m. (metoda compensației):
ab — fir potențiometric; *S* — cursor mobil; x — pilă cu f.e.m. necunoscută; *G* — instrument de zero; I_1 — întrerupător; *Ac* — acumulator.

$$E_x = I \cdot \overline{aS}. \tag{4}$$

Se înlocuiește pila *x* cu o pilă etalon cu f.e.m. cunoscută și constantă *E* și se caută noua poziție a cursorului, pentru ca sistemul să fie în echilibru; fie *S'* poziția de echilibru nouă; se poate scrie ca mai sus

$$E = I \cdot \overline{aS'}. \tag{5}$$

Făcînd raportul între relațiile (4) și (5) se obține

$$\frac{E_x}{E} = \frac{\overline{aS}}{\overline{aS'}}$$

de unde

$$E_x = E\frac{\overline{aS}}{\overline{aS'}}. \tag{6}$$

Valorile lui *E*, $\overline{aS}$ și $\overline{aS'}$ fiind cunoscute, se determină direct E_x. F.e.m. a acumulatorului trebuie să fie superioară celei a pilei de măsurat; un acumulator de 2V este suficient în majoritatea cazurilor.

Firul metalic *ab*, numit fir *potențiometric* deoarece este o rezistență variabilă așezată în paralel *(potențiometru)*, este confecționat din platină, platin-iridiu sau nichel, întins pe o riglă de 1 m, gradată în milimetri; cursorul, cu un punct de contact foarte fin, permite să se facă citiri cu o precizie de 0,5 mm, corespunzînd la o eroare de 1 mV, dacă acumulatorul are o tensiune de 2V.

Pentru măsurători mai precise se poate înlocui firul de rezistență prin două cutii de rezistență, identice, legate în serie (dispozitiv Boutty). Se variază raportul rezistențelor celor două cutii, dar se menține rezistența totală constantă; una din cutii este la rezistența zero (toate fișele puse), iar cealaltă la rezistența maximă (toate fișele scoase), ceea ce ar corespunde cu poziția cursorului în punctul *b*. Mutarea fișelor din prima cutie în cea de-a doua cutie este echivalentă cu mutarea cursorului *S* pînă la punctul de echilibru. Convențional se folosesc cutii de rezistență de aproximativ 11 000 Ω; folosind un acumulator cu tensiunea de 2V, la o rezistență de 1 Ω corespund aproximativ 0,2 mV.

Ostwald a indicat un dispozitiv în care firul de rezistență este înlocuit cu o singură cutie de rezistență decadică; în acest caz, ca instrument de zero se folosește electrometrul capilar.

Potențiometre. În practică se întîlnesc numeroase dispozitive, numite potențiometre, care permit citirea directă a f.e.m. a unei pile cu o aproximație de 0,1 mV; toate dispozitivele au la bază principiul compensației. În majoritatea cazurilor, aceste potențiometre sînt construite dintr-o serie de rezistențe variabile ,pentru reglări aproximative pînă la reglări foarte fine. Pentru etalonare se folosește un element normal; sînt însă și dispozitive cu ajutorul cărora, prin intermediul unei rezistențe variabile așezate între acumulator și punctul *a* sau *b* (fig. 47), acumulatorul produce un curent cu o f.e.m. constantă și cunoscută, și în acest caz utilizarea elementului normal nu mai este absolut necesară. În aceste dispozitive, f.e.m. care se măsoară poate fi determinată cu o precizie destul de mare, care poate atinge 0,1 mV.

Un dispozitiv simplu și practic pentru măsurători mai puțin precise, cum este de exemplu în electroanaliză sau în titrările potențiometrice (a se vedea cap. IX și XIII), este reprezentat schematic în fig. 48. Acumulatorul este în legătură cu două rezistențe R_1 și R_2 legate în serie, rezistența R_1 avînd ca scop reglarea grosolană, iar rezistența R_2 reglarea fină, precisă. În al doilea circuit se găsește pila *x* a cărei f.e.m. se măsoară și galvanometrul *G* care servește drept instrument de zero. În paralel se găsește legat milivoltmetrul *mV* cu rezistență interioară mare și cu o scală cît mai întinsă (0—1 000 mV). Se reglează rezistențele R_1 și R_2 pînă se stabilește echilibrul în circuit și acul galvanometrului rămîne nemișcat; f.e.m. citită în acel moment la milivoltmetru reprezintă chiar f.e.m. a pilei *x*.

La elementele galvanice cu rezistență interioară foarte mare, forța electromotoare nu poate fi măsurată cu un potențiometru obișnuit, care are drept instrument de zero un dispozitiv de sensibilitate medie; în acest caz se întrebuințează potențiometre sensibile, care folosesc ca instrument de zero fie un galvanometru cu cadran, fie lămpi triode speciale (electrometrice), în care lampa cu trei electrozi și galvanometrul funcționează într-un montaj special ca un instrument de zero foarte sensibil. Acest dispozitiv este astăzi foarte răspîndit, în special la determinarea exponentului de hidrogen, *p*H, cu ajutorul electrodului de sticlă.

Principiul de montare şi de funcţionare a unui astfel de potenţiometru se poate vedea în schema din fig. 49, în care L reprezintă lampa electronică, B_f — bateria filamentului, B_a — bateria de placă (anodică), B_g — bateria de grilă, R_1 şi R_2 — rezistenţele variabile, iar G — galvanometrul. Elementul de pilă x, a cărui f.e.m. se măsoară, este legat cu

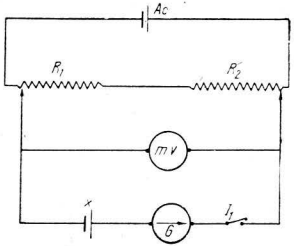


Fig. 48. Dispozitiv simplu pentru determinări aproximative ale f.e.m.:
Ac — acumulator; R_1 — rezistenţă variabilă; R_2 — rezistenţă variabilă fină (de reglare); *mV* — milivoltmetru; x — element galvanic cu f.e.m. necunoscută; G — instrument de zero; I_1 — întrerupător.

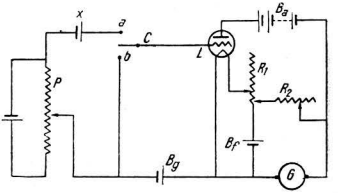


Fig. 49. Schemă de instalaţie potenţiometrică cu triodă:
L — triodă; B_f — bateria filamentului; B_a — bateria de placă (anodică); B_g — bateria de grilă; R_1 şi R_2 — rezistenţe variabile; G — galvanometru; x — pilă cu f.e.m. de determinat; P — potenţiometru; C — comutator.

potenţiometrul P, astfel încît se poate lua din pilă orice tensiune. Potenţiometrul şi pila x pot fi introduse în circuitul de grilă al lămpii electronice cu ajutorul comutatorului C.

La începutul determinării se aşază comutatorul în poziţia b, iar curentul ce trece prin filamentul lămpii este reglat cu ajutorul rezistenţei R_1, astfel încît să se atingă sensibilitatea optimă a lămpii; „curentul de compensaţie" al bateriei B_f, care trece prin galvanometru în direcţie contrară curentului anodic, se reglează cu ajutorul rezistenţei R_2, cu scopul de a obţine o citire convenabilă la galvanometru. Se aşază apoi comutatorul C în poziţia a, şi astfel x, P şi bateria B_g sînt introduse în circuitul grilei. Lăsînd rezistenţele R_1 şi R_2 nemodificate, se variază numai potenţiometrul P, astfel încît să se obţină aceeaşi deviere a acului galvanometrului, care era arătată înainte de a schimba poziţia comutatorului; tensiunea grilei este astfel identică în ambele cazuri. Prin urmare, f.e.m. măsurată cu potenţiometrul trebuie să fie egală ca mărime şi de sens contrar cu f.e.m. a elementului x.

Cu acest dispozitiv simplu, cu lampă electronică, se obţin rezultate foarte bune la măsurarea f.e.m. a pilelor cu rezistenţa interioară pînă la $10^7\ \Omega$; pentru elemente cu rezistenţe mai mari măsurătorile nu mai sînt sigure, fie din cauză că se schimbă caracteristicile lămpii electronice prin introducerea unei rezistenţe mari, datorită căreia curentul anodic nu mai corespunde la aceeaşi tensiune de grilă, fie din cauză că în pilă

apare o cădere de potențial datorită trecerii curentului în circuitul de grilă. La lămpile obișnuite de calitate bună curentul de grilă este de circa 10^{-10} A; pentru un element de pilă cu rezistența de $10^8\,\Omega$, eroarea produsă de căderea de potențial va fi deci de ordinul $10^8 \cdot 10^{-10} = 10^{-2}$ V.

Pentru eliminarea erorilor la elementele cu rezistența interioară foarte mare, cum este de exemplu cazul la măsurarea f.e.m. a pilelor ce au un electrod de sticlă (v. Determinarea exponentului de hidrogen în cap. X), se folosesc lămpi de tip special, numite *lămpi electrometrice*. Cu toate că coeficientul lor de amplificare este de obicei mai mic decît al lămpilor electronice obișnuite, ele au un curent de grilă foarte mic, de ordinul a 10^{-15} A, astfel încît rezistențele pilelor cu electrod de sticlă, care sînt de ordinul a $10^8\,\Omega$, devin neglijabile și caracteristica lămpii nu mai este influențată.

Instrumente de zero. Primul instrument de zero, întrebuințat la determinarea f.e.m. prin metoda compensației, astăzi însă foarte rar utilizat, este *electrometrul capilar*. Principiul de funcționare se bazează pe faptul că o coloană de mercur dintr-un tub capilar, legată printr-o soluție diluată de acid sulfuric cu un alt strat de mercur, se deplasează sub influența unui curent ce o străbate, în sensul curentului, datorită modificării tensiunii superficiale a mercurului din capilară (v. cap. XI, Fenomene electrocinetice).

Forma cea mai obișnuită a electrometrului capilar este reprezentată în fig. 50. Mercurul din tubul *A*, care formează polul negativ, pătrunde în capilara *C* pînă la mijlocul acesteia; balonul *B* conține o cantitate de mercur care formează polul pozitiv. Cei doi poli sînt uniți printr-o soluție 20% de acid sulfuric. De obicei, aparatul este închis etanș, iar la partea superioară se face un vid parțial. Aparatul este așezat pe un suport special; o lunetă așezată în fața meniscului mercurului din capilară arată cele mai mici variații de nivel; cînd meniscul rămîne imobil, sistemul de compensație este în echilibru.

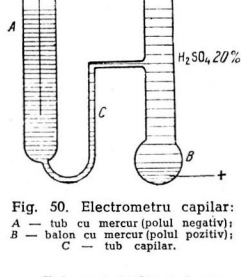


Fig. 50. Electrometru capilar:
A — tub cu mercur (polul negativ);
B — balon cu mercur (polul pozitiv);
C — tub capilar.

Electrometrul capilar este un instrument aperiodic, cu sensibilitatea de aproximativ 0,2 mV, are o rezistență foarte mare și este insensibil la paraziții electrici și magnetici; pe timp umed poate da abateri. Curenții prea puternici îl pot polariza cu formare de Hg_2SO_4 și H_2.

Cel mai indicat instrument de zero pentru măsurători de precizie este *galvanometrul cu oglindă* cu rezistență amortizoare, care are o mare sensibilitate; pentru măsurători obișnuite se folosește un galvanometru cu oglindă simplu, precum și galvanometrul cu ac, de calitate bună. Primele sînt sensibile la curenți de 10^{-7} A și dau o precizie de

0,1 V dacă rezistența celulei nu depășește $10^3\ \Omega$. Galvanometrele cu oglindă (cu spot luminos) sînt sensibile la curenți pînă la 10^{-11}A și pot fi folosite la celule cu rezistență de $10^7\ \Omega$.

Pentru măsurarea f.e.m. a elementelor galvanice cu rezistență interioară foarte mare se mai utilizează cîteodată și electrometrul cu cadran, care arată propriu-zis diferența actuală de potențial a curentului între două puncte.

În sfîrșit, pentru determinarea punctului de compensație s-a mai propus ca instrument de zero un galvanometru balistic legat în serie cu un condensator; condensatorul se încarcă într-un timp definit, în funcție de pila studiată, iar apoi cu ajutorul unui comutator se descarcă prin galvanometru. Cînd f.e.m. a elementului de măsurat este compensată, la descărcarea condensatorului nu se va mai observa nici o abatere a galvanometrului.

Pile etalon. Se numesc *pile etalon* elementele a căror f.e.m. rămîne constantă timp îndelungat și este puțin influențată de temperatură; ele pot fi utilizate ca termen de comparație la determinarea f.e.m. prin metoda compensației.

Dintre elementele cunoscute, cele mai importante sînt următoarele:

1) Pila Daniel-Iacobi:

amalgam Zn | soluție $ZnSO_4$ (d=1,4) | soluție $CuSO_4$ (d=1,1) | Cu

cu f.e.m. $E = 1{,}072\ [\,1 - 0{,}00016\ (\theta - 15)\,]$.

2) Pila Fery

amalgam Zn | soluție $ZnCl_2$ (d = 1,157) | cristale $PbCl_2$ | Pb

cu f.e.m. $E = 0{,}5\ [\,1 + 0{,}00011\ (\theta - 15)\,]$.

3) Pila Latiner-Clark

amalgam Zn | soluție $ZnSO_4$ (saturată) | pastă Hg_2SO_4 | Hg

cu f.e.m. $E = 1{,}4318\ [\,1 - 0{,}00110\ (\theta - 15)\,]$.

4) Elementul normal Weston

amalgam Cd | soluție $CdSO_4$ (saturată) | pastă Hg_2SO_4 | Hg

cu f.e.m. $E = 1{,}0183\ [\,1 - 0{,}0004\ (\theta - 15)\,]$.

Dintre acestea, pila universal utilizată astăzi în determinările de f.e.m. este *elementul normal Weston*. Această pilă are o f.e.m. foarte constantă, care se păstrează aproape indefinit, și un coeficient de temperatură extrem de mic, cum se vede din datele de mai sus. Pila este reprezentată schematic în fig. 51 și este formată dintr-un vas de sticlă în formă de H, cu diametrul de 15 — 20 mm și înălțimea de aproximativ 10 cm. Pe fundul uneia din ramuri, A, se introduce o pastă de amalgam de cadmiu, care se prepară topind la 100°C o parte cadmiu cu 12 părți mercur; pe fundul celeilalte ramuri, B, se află un strat de mercur.

Peste amalgamul de cadmiu se așază un strat de cristale fine de sulfat de cadmiu, iar peste mercur, o pastă de sulfat mercuros ameste-

cată cu mercur. Se umple restul vasului cu o soluție saturată de sulfat de cadmiu în care se introduc și cristale de sulfat de cadmiu. Două sîrme de platină care ies la partea inferioară a tuburilor *A* și *B* fac contactul cu cei doi poli; amalgamul de cadmiu formează polul negativ al pilei.

Forța electromotoare a pilei se stabilește definitiv în cîteva luni, după care timp rămîne constantă, cu condiția ca pila să fie ferită de lumină.

O formă nouă[1]), mult mai modernă, a acestei pile a fost propusă și adoptată de foarte puțin timp; pila, în loc să aibă forma de *H*, este o simplă eprubetă de sticlă, așa cum se vede în fig. 52, cu diametrul de 20 mm și înălțimea de 55 mm. La fundul eprubetei se găsește un strat de mercur purificat *1*, peste care se așază pasta de sulfat mercuros

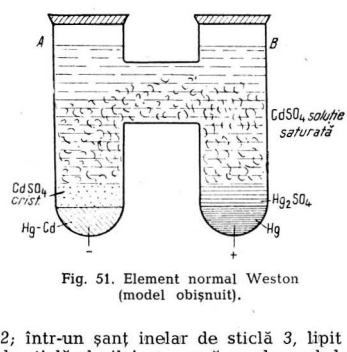


Fig. 51. Element normal Weston (model obișnuit).

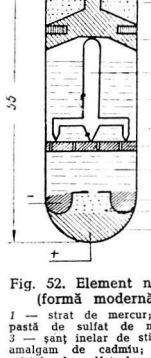


Fig. 52. **Element normal (formă modernă):** *1* — strat de mercur; *2* — pastă de sulfat de mercur; *3* — șanț inelar de sticlă cu amalgam de cadmiu; *4* — cristale de sulfat de cadmiu; *5* — placă filtrantă; *6* — soluție saturată de sulfat de cadmiu; *7* — suport; *8* — închidere de porțelan; *9* — masă de închidere.

2; într-un șanț inelar de sticlă *3*, lipit de tubul de sticlă al pilei, se așază amalgamul de cadmiu. Totul este acoperit cu un strat gros de cristale de sulfat de cadmiu *4*, iar deasupra se pune placa filtrantă *5* pentru a da o oarecare rigiditate dispozitivului pilei.

Peste placa filtrantă se adaugă soluția saturată de sulfat de cadmiu *6*; la partea superioară se găsește o închidere de porțelan *8*, susținută în poziție fixă de suportul *7*. În sfîrșit, peste placa de porțelan se pune masa de închidere *9*, care protejează pila de contactul cu exteriorul și de eventuala evaporare a soluției de electrolit.

[1]) Elektrotechnische Zeitschrift, Heft 21, November 1953, pag. 623—626.

Pila aceasta are o rezistență interioară mai mică decît pila în formă de *H;* forța sa electromotoare este foarte constantă timp îndelungat și totodată pila are un volum foarte mic; așezarea concentrică a electrozilor elimină sursa de erori produsă de încălzirea neuniformă a electrozilor.

B. TERMODINAMICA ELEMENTELOR GALVANICE

Forța electromotoare și constanta de echilibru. Să considerăm reacția chimică generatoare de curent a unei pile:

$$b\,B + c\,C + d\,D + \ldots = m\,M + n\,N + r\,R + \ldots$$

și fie K constanta sa de echilibru. Aplicînd izoterma de reacție [relația (61) cap. IV], se obține

$$-\Delta G = RT\ln K + RT\ln\frac{a_B^b a_C^c a_D^d \cdots}{a_M^m a_N^n a_R^r \cdots}. \qquad (7)$$

Dacă reacția în pilă produce trecerea a z faraday, variația energiei libere $-\Delta G = zFE$, unde E este forța electromotoare a pilei. Dacă toate substanțele care participă la reacțiile din pilă se găsesc în stări standard, adică activitățile lor sînt egale cu unitatea, f.e.m. a acestui element este egală cu *valoarea sa standard* E°. Conform ecuației (7) energia liberă standard va fi

$$-\Delta G^\circ = zFE^\circ = RT\ln K \qquad (8)$$

și înlocuind în relația (7) pe $-\Delta G$ și $-\Delta G^\circ$ se obține

$$zFE = zFE^\circ + RT\ln\frac{a_B^b a_C^c a_D^d \cdots}{a_M^m a_N^n a_R^r \cdots},$$

de unde rezultă

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_B^b a_C^c a_D^d \cdots}{a_M^m a_N^n a_R^r \cdots}. \qquad (9)$$

Expresia (9) reprezintă ecuația generală a forței electromotoare a unui element reversibil, în care activitățile substanțelor reactante și a produșilor de reacție au valori arbitrare.

Fie de exemplu pila

amalgam Tl | soluție KCl saturată cu TlCl | soluție KSCN saturată cu TlSCN | amalgam Tl

Reacția chimică generatoare de curent va fi

$$KSCN + TlCl \rightleftarrows KCl + TlSCN$$

Clorura și tiocianatul de taliu prezente în sistem fiind solide, activitățile lor pot fi considerate constante. Înlocuind în relația (9) și ținînd seamă din relația (8) că

$$E^\circ = \frac{RT}{F} \ln K \tag{10}$$

se obține

$$E = \frac{RT}{F} \ln K - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{KCl}}{a_{KSCN}}.$$

Valorile lui E calculate prin această relație la diferite temperaturi sînt date în tabela 38, în comparație cu valorile determinate experimental.

Tabela 38

Verificarea relației dintre f.e.m. și constanta de echilibru

T	K	$\frac{a_{KCl}}{a_{KSCN}}$	E (calculat) în V	E (experimental) în V
273 + 0,5	1,74	1,56	+ 0,0027	+ 0,0037
273 + 20	1,24	1,52	— 0,0052	— 0,0048
273 + 39,9	0,85	1,50	— 0,0153	— 0,0141

În relația (9) forța electromotoare este legată de constanta de echilibru K a întregii reacții; ea cuprinde deci reacțiile care au loc la ambii electrozi ai pilei și, în consecință, poate fi considerată egală cu diferența a două constante E_1° și E_2° care caracterizează reacțiile electrozilor și care de fapt cuprinde tot procesul ce se petrece în element. De asemenea se poate descompune și raportul activităților care cuprinde reacția globală în pilă, astfel încît relația (9) devine

$$E = \left[E_1^\circ - \frac{RT}{zF} \ln a_1^{\nu_1}\right] - \left[E_2^\circ - \frac{RT}{zF} \ln a_2^{\nu_2}\right] \tag{11}$$

în care a_1 și a_2 sînt activitățile celor două reacții care au loc la electrozi, iar ν_1 și ν_2 reprezintă numărul de ioni sau molecule ce participă la reacția în pilă, adică sînt coeficienții stoechiometrici din reacția generală.

Raportul dintre energia chimică și electrică; relația lui Thomson. Dacă se consideră elementul galvanic ca un transformator de energie, conform principiului întîi al termodinamicii se poate admite pentru o pilă reversibilă că lucrul chimic este egal cu lucrul electric. Conform aceluiași principiu al conservării energiei se admite că lucrul chimic corespunde căldurii de reacție în interiorul pilei și că această căldură este transformată integral în lucru electric.

Notînd cu q cantitatea de căldură, în calorii, eliberată de un atomgram substanță care acționează, și cu J — echivalentul mecanic al calo-

riei, lucrul chimic va fi Jq. Lucrul electric produs prin reacția aceluiași atom-gram substanță de valență z, va fi zFE, unde E este f.e.m. a pilei și $F = 96\,500$ coulombi. Deci

$$zFE = Jq$$

sau

$$E = \frac{Jq}{zF} \text{ (Relația lui Thomson).} \tag{12}$$

Dacă se aplică această relație la pila Daniel-Iacobi, a cărei reacție

$$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$$

este însoțită de o degajare de 50 100 cal și ținînd seamă că valența reactanților este 2, iar $J = 4{,}18$, se găsește $E = 1{,}1$ V în loc de 1,08 V, valoarea f.e.m. determinată experimental la această temperatură.

În cazul pilei $Zn \mid ZnSO_4 \mid PbCl_2 \mid Pb$, reacția în pilă

$$Zn + PbCl_2 = ZnCl_2 + Pb$$

este însoțită de o căldură de reacție de 20 520 cal; valența fiind 2, se găsește că f.e.m. a pilei $E = 0{,}45$ V, în raport cu valoarea de 0,5 V determinată experimental.

În elementul Helmholz, reacția în pilă

$$Zn + Hg_2Cl_2 = ZnCl_2 + 2Hg$$

este însoțită de o căldură de reacție de 44 220 cal. F.e.m. calculată este $E = 0{,}96$ V, față de 1,0 V determinat experimental.

Aceste trei pile verifică deci satisfăcător relația lui Thomson; în majoritatea cazurilor, cu ajutorul relației lui Thomson se obțin rezultate foarte depărtate de realitate, relația aplicîndu-se numai la un număr redus de pile. Cercetări ulterioare pe bază experimentală și teoretică au arătat că relația lui Thomson este exactă numai în anumite cazuri particulare.

Energia liberă și schimburile de căldură în pilele reversibile. Conform principiului întîi al termodinamicii, căldura de reacție la volum constant este dată de variația energiei interne (lucrul exterior este nul); căldura de reacție la presiune constantă este dată de variația entalpiei (lucrul util este nul).

Conform principiului al doilea al termodinamicii, lucrul util (electric) cu semn schimbat este dat de variația energiei libere a sistemului; pentru un proces izoterm

$$-\tau = \Delta G = \Delta H - T\Delta S = -zFE. \tag{13}$$

Relația lui Thomson este riguros valabilă numai la $T = 0$, practic se poate aplica în cazul unei reacții pentru care $\Delta S \approx 0$.

Aplicînd relația Gibbs-Helmholz:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \tag{14}$$

și ținînd seamă de relația (13) se obține

$$-zFE = \Delta H - zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \tag{15}$$

de unde

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p. \tag{16}$$

Ținînd seamă că $-\Delta H = Jq$, ecuația (16) se mai poate scrie

$$E = \frac{Jq}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{17}$$

relație care permite calculul lui E la o temperatură oarecare, dacă se cunoaște *coeficientul de temperatură* al pilei $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p^{25}$.

Din ecuația generală (16) se observă că pentru $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \approx 0$, ecuația se reduce la relația lui Thomson; în cazul pilei Daniel-Iacobi, coeficientul de temperatură $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 0{,}34 \cdot 10^{-4}$ V · grd^{-1} reprezintă o valoare foarte mică și, deci, calculul f.e.m. a acestei pile prin relația Thomson este satisfăcător. Dacă $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0$, energia electrică produsă de pilă este mai mare decît energia eliberată în reacția chimică și pila absoarbe izoterm o cantitate de căldură $zTF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$. Dacă $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$, o cantitate de căldură egală cu $zTF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ va fi cedată izoterm, mediului înconjurător.

Prin urmare, conform principiului deplasării echilibrului, cînd o pilă se răcește în timpul funcționării, coeficientul său de temperatură este pozitiv.

Valorile obținute cu ajutorul relației Gibbs-Helmholz sînt în foarte bună concordanță cu valorile experimentale; această relație constituie

Tabela 39

Valorile comparative ale f.e.m. calculate cu relația Thomson și Gibbs-Helmholz

Elementul	E (experimental la 18°C) V	E (după Gibbs-Helmholz) V	E (după Thomson) V
Cu | $CuSO_4$ | $ZnSO_4$ | $PbSO_4$ | Pb	0,61	0,608	0,383
Hg | Hg_2Cl_2 | $ZnCl_2$ | $PbCl_2$ | Pb	0,54	0,50	0 434
Pb | $PbSO_4$ | $ZnSO_4$ | Zn	0,50	0,506	0,697
Hg | Hg_2Cl_2 | HCl | AgCl | Ag	0,06	0,062	0,09

în același timp un mijloc de a calcula căldurile de reacție, plecînd de la măsurători de f.e.m.

În tabela 39 se arată cîteva valori comparative ale forței electromotoare calculate cu relațiile Thomson și Gibbs-Helmholz.

Se observă că în timp ce rezultatele calculate cu relația Gibbs-Helmholz corespund foarte bine cu rezultatele experimentale, valorile obținute cu relația lui Thomson au abateri foarte mari.

Coeficientul de temperatură $\partial E/\partial T$ reprezintă variația forței electromotoare a pilei, cînd temperatura crește cu un grad; dacă temperaturile sînt T_1 și T_2, atunci

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1}. \tag{18}$$

Pentru o determinare precisă trebuie luate precauții speciale, pentru a elimina potențialele de contact lichid ale pilei.

Influența presiunii asupra forței electromotoare. Într-un proces reversibil, lucrul maxim util este legat de presiune prin relația

$$\left(-\frac{\partial \tau_m}{\partial p}\right)_T = -\Delta V \tag{19}$$

Forța electromotoare a unei pile reversibile va urma neapărat această relație; ținînd seama că $\tau_m = zFE$, din relația (19) rezultă

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{zF}. \tag{20}$$

Prin integrarea relației (20) se obține

$$E_p = E_1 - \frac{1}{zF}\int_1^p \Delta V\, dp, \tag{21}$$

în care E_1 este f.e.m. a pilei pentru presiunea de 1 At și în anumite condiții de temperatură și de concentrație a electrolitului.

Pentru pile în care se găsesc numai faze solide și lichide, variația lui ΔV este neglijabilă și f.e.m. este practic independentă de presiune; dimpotrivă, pentru pile în care unul sau ambii electrozi sînt gaze, sau în care rezultă gaze din reacția chimică, influența presiunii este foarte importantă.

Fie, de exemplu, pila formată din lanțul

$$(Pt)\ H_2 \mid HCl\ (soluție\ 0{,}1\ n) \mid Hg_2Cl_2\ (solid) \mid Hg$$

măsurabilă pînă la 1 000 At. Reacția generatoare de curent este

$$H_2 + 2H_2O + (Hg_2Cl_2) \rightleftarrows 2\ Hg + 2\ H_3O^+ + 2\ Cl^-$$

Variația volumului în reacția de mai sus este

$$\Delta V = V_{Hg} + 2\ V_{HCl\ (aq)} - V_{(Hg_2Cl_2)} - V_{H_2} \tag{22}$$

Dacă se neglijează variațiile de volum provocate de apariția sau de dispariția substanțelor solide sau lichide, relația (22) se reduce la

$$\Delta V = -V_{H_2}. \tag{23}$$

Pentru a integra relația (21), trebuie ca ΔV să fie exprimat în funcție de presiune; la presiuni înalte expresia gazelor ideale $pV = RT$ nu mai

este valabilă, deși comportarea H_2 este foarte apropiată de a unui gaz ideal. Se preferă relația empirică

$$pV = RT\,(1 + 5{,}37 \cdot 10^{-4}\,p + 3{,}5 \cdot 10^{-8}\,p^2). \tag{24}$$

Înlocuind în relația (21) rezultă

$$E_p = E_1 + \frac{RT}{2F} \cdot \int_1^p \frac{dp}{p} + 5{,}37 \cdot 10^{-4}\,dp + 3{,}5 \cdot 10^{-8} \int_1^p p\,dp \tag{25}$$

sau

$$E_p = E_1 + \frac{RT}{2F}\left[\ln p + 5{,}37 \cdot 10^{-4}\,(p-1) + 1{,}75 \cdot 10^{-8}\,(p^2-1)\right].$$

În limitele unui gaz ideal ($pV_{H_2} = RT$), din relația (21) prin integrare se obține

$$E_p = E_1 + \frac{RT}{2F} \ln p. \tag{26}$$

Relația (26) a fost confirmată precis pînă la 600 At; deasupra acestor presiuni apar abateri care pot fi atribuite aproximațiilor făcute în relațiile (22) și (23).

Conform relației (26) E trebuie să crească liniar cu $\ln p$; relația se verifică numai pînă la $\ln p = 2$, deci pînă la o presiune de 100 At.

Dependența forței electromotoare de presiune permite formarea de pile de concentrație cu gaze la presiuni diferite, analoge pilelor cu amalgam (v. în cap. VIII Pile de concentrație).

Forța electromotoare și concentrația. Dependența f.e.m. de condițiile exterioare — temperatură, presiune și concentrație, respectiv activitatea participanților la reacție, — reiese din faptul că lucrul electric produs reprezintă variația energiei libere, respectiv lucrul maxim produs de pilă.

Dependența lucrului maxim util de concentrație se poate deduce din relația:

$$\Delta G = \sum_1^i \nu_i\,(\mu_i + RT\,\ln a_i), \tag{27}$$

în care trebuie să se observe că numai potențialele chimice ale componentelor de reacție în fazele de amestec sînt dependente de concentrație, în timp ce potențialele chimice ale fazelor pure depind numai de presiune și temperatură.

Deoarece

$$-\Delta G = z_i FE \text{ și } \sum_1^i \nu_i \mu_i = \Delta G^\circ,$$

rezultă

$$E = -\frac{\Delta G^\circ}{z_i F} - \frac{RT}{z_i F}\,\nu_i \sum_1^i \ln a_i, \tag{28}$$

de unde

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{z_i F} \nu_i \sum_{1}^{i} \ln a_i^{\nu_i}. \tag{29}$$

La 25°C, sub presiunea de 1 At și la o activitate medie egală cu unitatea, E° reprezintă f.e.m. standard a pilei.

Această relație este de fapt identică cu relația obținută aplicînd pilelor izoterma de reacție a lui van't Hoff; a_i reprezintă activitățile tuturor substanțelor care apar în faza de amestec și care iau parte la reacție; ν_i reprezintă numărul de echivalenți, luat cu semn pozitiv la substanțele care se formează, și negativ pentru substanțele care dispar.

Sub această formă sau sub forme modificate, relația (29) poate fi utilizată la un mare număr de aplicații practice ca, de exemplu: determinarea lui E° a unei pile în cazul cînd se cunoaște activitatea substanțelor în faza de amestec, determinarea coeficienților medii de activitate, determinarea concentrației unei soluții necunoscute, a exponentului de hidrogen, la determinarea f.e.m. a pilelor de concentrație, determinarea solubilității sărurilor greu solubile etc., cum se va arăta mai departe.

C. POTENȚIALE DE ELECTROD

În considerațiile termodinamice de mai sus, f.e.m. a unei pile reversibile a fost dedusă folosind reacția totală generatoare de curent a pilei. S-a amintit totuși mai înainte că reacția într-un element galvanic decurge sub forma unor procese parțiale, separate ca spațiu, care se petrec la cei doi electrozi; f.e.m. a pilei este diferența potențialelor izolate care apar la limitele de fază ale lanțului electrochimic, numite și *potențiale singulare* sau *unice*.

Cazul cel mai simplu este diferența de potențial care apare la contactul unui metal cufundat în soluția unei sări a metalului respectiv.

Teoria osmotică a pilelor. Nernst a fost primul care a propus un mecanism pentru a explica producerea unei diferențe de potențial la suprafața de separație metal-soluție cu ioni ai metalului. El a emis ipoteza că orice metal tinde să treacă în soluție sub formă de ioni pozitivi și această tendință este caracterizată de o *tensiune de disoluție electrolitică P*, care este o caracteristică a metalului și a cărei valoare depinde de natura metalului[1]).

Datorită tensiunii de disoluție electrolitice, o cantitate de ioni pozitivi trec în soluție și suprafața metalului rămîne încărcată negativ, iar soluția se încarcă pozitiv; în acest fel între metal și soluție se formează un *strat dublu electric*, ceea ce determină apariția unei diferențe

[1]) Ipoteza lui Nernst (1889) asupra prezenței ionilor liberi în metal a fost confirmată mai tîrziu de teoria electronică a metalelor, care admite prezența electronilor liberi în metale, și de experiențele cu raze X (Bragg), ce dovedesc prezența ionilor în cristale.

de potențial. Atracțiile între sarcinile de semn contrar împiedică metalul de a emite o nouă cantitate de ioni. Se stabilește repede un echilibru căruia îi corespunde o diferență de potențial definită, chiar dacă în soluție au trecut foarte puțini ioni. Chiar dacă valoarea lui P este foarte mare, cantitatea de metal dizolvat este atît de mică, încît nu poate fi observată analitic.

În afară de aceasta, ionii din soluție, datorită presiunii lor osmotice p, tind să părăsească soluția și să treacă pe metal; această tendință este deci opusă tensiunii de disoluție electrolitice P. Diferența de potențial între metal și soluție va depinde deci de raportul mărimilor P și p. Se deosebesc următoarele trei cazuri:

$P > p$: ionii metalici trec în soluție și metalul se încarcă negativ; în acest caz apare o diferență de potențial e;

$P = p$: în acest caz nu apare strat dublu, nu există diferență de potențial, iar $e = 0$ (potențial nul);

$P < p$: ionii din soluție trec pe metal și metalul se încarcă pozitiv; în acest caz apare o diferență de potențial e.

Se vede calitativ că valoarea potențialului de electrod depinde de concentrația ionilor din soluție.

Teoria lui Nernst este cunoscută sub denumirea de *teoria osmotică a pilelor.*

Calculul potențialului metal — soluție a unei sări a metalului respectiv. Să considerăm un metal de valență z, cufundat într-o soluție conținînd ioni ai săi, la presiunea osmotică p; fie P tensiunea de disoluție electrolitică a metalului și e — diferența de potențial care se stabilește între metal și soluție. Să considerăm cazul $P > p$.

După Nernst, lucrul electric rezultat din acțiunea presiunii ionilor trebuie să fie egal cu lucrul osmotic.

Lucrul osmotic, în cazul cînd un ion-gram trece din metalul cu tensiunea de disoluție electrolitică P, în soluția cu presiunea osmotică p, reprezintă chiar lucrul maxim efectuat:

$$\tau_m = RT \ln \frac{P}{p}.$$ [1])

Pe de altă parte, lucrul electric pentru un ion-gram de valență z va

---

[1]) Lucrul mecanic elementar de presiune (într-un proces infinitezimal) este

$$d\tau = P\,dV.$$

Dacă volumul trece de la valoarea inițială V_1 la valoarea finală V_2, lucrul total efectuat va fi

$$\tau = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV.$$

Pentru un gaz perfect $PV = RT$; într-un proces izoterm reversibil

$$\tau = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V}\,dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT\,(\ln V_2 - \ln V_1) = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Deoarece $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P}{p}$, rezultă $\tau = RT \ln \frac{P}{p}$.

fi ezF, unde e este diferența de potențial care s-a stabilit între metal și soluție; deci

$$ezF = RT \ln \frac{P}{p} \tag{30}$$

sau

$$e = \frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{p}. \tag{31}$$

Pentru metalele cu tensiune de disoluție electrolitică mare, care se încarcă negativ în raport cu soluția, potențialul va fi negativ; deci

$$e = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{p}. \tag{32}$$

La temperatură constantă $p = Ka$ (a = activitatea ionilor în soluție) și înlocuind în ecuația de mai sus se obține

$$e = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{Ka} \tag{33}$$

sau

$$e = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{K} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{K} + \frac{RT}{zF} \ln a. \tag{34}$$

Cînd activitatea ionilor din soluție este egală cu unitatea ($a = 1$)

$$e = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{K} = e^{\circ}, \tag{35}$$

în care e° este *potențialul normal* de electrod. Înlocuind în relația (34) rezultă

$$e = e^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a. \tag{36}$$

Pentru un electrod cu anioni soluția se încarcă negativ, iar electrodul se încarcă pozitiv și atunci e va fi

$$e = \frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{p} \tag{37}$$

sau mai departe

$$e = e^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln a. \tag{38}$$

Dacă în relația (36) se înlocuiește R cu echivalentul său în volți-coulombi ($R = 8{,}316$ volți-coulombi), F cu 96 500 coulombi și se trece la logaritmi zecimali, se obține

$$e = e^{\circ} + \frac{0{,}0002\,T}{z} \lg a. \tag{39}$$

La temperatura standard de 25°C ($T = 273 + 25 = 298$), rezultă:

$$e = e^{\circ} + \frac{0{,}0592}{z} \lg a, \tag{40}$$

care este expresia numerică a potențialului de electrod cu cationi.

Pentru un electrod cu anioni se obține în mod analog

$$e = e^{\circ} - \frac{0{,}0592}{z} \lg a\,. \tag{41}$$

Concepții moderne asupra formării stratului dublu electric. Deși relația (36) este justă și confirmată atît teoretic cît și experimental, totuși teoria osmotică a pilelor este considerată astăzi ca nesatisfăcătoare, deoarece nu reflectă just fenomenele care se petrec la electrod la formarea stratului dublu electric. Pe de altă parte noțiunea de tensiune de disoluție nu și-a găsit încă o semnificație, deoarece, cum rezultă din valorile obținute prin calcul, ea nu poate fi definită ca o presiune, ci reprezintă probabil în unități de presiune echivalentul altor forțe care acționează la electrod. În sfîrșit, relația originală a lui Nernst *lua în considerare* concentrațiile, și nu activitățile.

Totuși, teoria osmotică a pilelor este încă mult utilizată, datorită caracterului său foarte sugestiv, care permite o ușoară înțelegere a formării stratului dublu electric.

La o interpretare mai exactă se ajunge pe alte considerații. Presupunem o placă de metal cu caracter mai negativ, cufundată în apă; ionii metalului care formează rețeaua cristalină la suprafață se hidratează sub influența moleculelor puternic polare ale apei, legătura cu ceilalți ioni slăbește și un număr oarecare de ioni, desprinzîndu-se din metal, trec în stratul imediat vecin de apă:

$$Me^{+} + x \cdot H_2O \rightleftarrows Me(x \cdot H_2O)^{+}$$

Atracția electrostatică care ia naștere datorită acestui proces, între ionii care au trecut în soluție și placa de metal încărcată negativ, împiedică continuarea procesului și în sistem se stabilește un echilibru; astfel ia naștere o diferență de potențial între metal și soluție.

Ionii metalului se concentrează în spațiul de lîngă suprafața metalică; echilibrul are însă un caracter dinamic, adică trecerea ionilor în soluție nu încetează la atingerea echilibrului, ci merge cu aceeași viteză ca și procesul invers de depunere a ionilor din soluție pe suprafața metalică. *Pentru fiecare metal corespunde un anumit echilibru și, respectiv, o anumită diferență de potențial,* care mai este funcție și de concentrația ionilor din soluție.

Prin urmare, echilibrul care se stabilește la suprafața de contact metal-soluție este un echilibru dinamic; un număr de atomi trec în stare ionică cedînd electroni electrodului; în același timp, o cantitate de ioni echivalentă se descarcă din soluție pe electrod. Cantitatea de electricitate care participă în unitatea de timp la această reacție de schimb se notează cu I_0 și se numește *curent de schimb.*

O acțiune asemănătoare se produce cînd metalul este cufundat într-o soluție care conține o sare a aceluiași metal. Creșterea concentrației ionilor metalului intensifică procesul de trecere a ionilor din soluție pe metal și deci *echilibrul se va stabili la o diferență de potențial metal-soluție mai mică* decît în cazul apei pure.

Cîmpul electric creat de sarcina metalului provoacă în straturile de soluție înconjurătoare o distribuție neuniformă a sarcinilor; ionii cu sarcina de semn contrar se concentrează mai mult în imediata apropiere a metalului (fig. 53), formînd un *strat dublu electric de difuziune*. Prin urmare, spre deosebire de stratul dublu imaginat de Nernst, astăzi se admite că stratul dublu electric are un caracter de difuziune spre interiorul soluției.

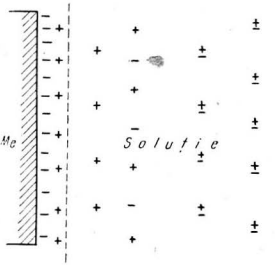


Fig. 53. Stratul dublu electric de difuziune la limita metal-soluție.

Deducerea termodinamică a potențialului de electrod. Fie cazul simplu al electrodului $Ag|AgNO_3$; dacă potențialul chimic μ_{Ag^+} al ionilor Ag^+ este diferit în cele două faze — metal și soluție, — din faza cu potențialul chimic mai mare vor trece în cealaltă fază ioni Ag^+ pînă la atingerea echilibrului și apariția stratului dublu electric, care se manifestă prin apariția diferenței de potențial $\Delta\psi$ ce împiedică trecerea mai departe a ionilor; se poate deci scrie

$$-\Delta\mu_{Ag^+} = \Delta\psi\, zF. \qquad (42)$$

Această diferență de potențial, bine definită, depinde de diferența potențialelor chimice și de concentrația ionilor Ag^+ în soluție; schimbarea concentrației ionilor Ag^+ în soluție prin apariția stratului dublu electric este practic neglijabilă[1]); deci potențialul chimic al soluției nu variază.

În cazul argintului ionii din soluție au tendința de a trece pe metal: $Ag^+ \rightleftarrows [Ag^+]$ (în care $[Ag^+]$ reprezintă ionii în rețeaua cristalină la suprafața metalului), deci potențialul chimic al ionului Ag^+ în soluție este mai mare decît în rețeaua cristalină și electrodul de argint se încarcă pozitiv în raport cu soluția; se poate defini saltul de potențial care ia naștere astfel:

$$\Delta\psi = \psi_{\text{metal}} - \psi_{\text{soluție}} \equiv e. \qquad (43)$$

Potențialul chimic al ionilor Ag^+ în metal (faza pură) este un potențial de bază (în anumite condiții, potențial standard); potențialul chimic al soluției (faza de amestec) este $\mu'' + RT \ln a_{Ag^+}$ unde μ'' = potențialul chimic standard.

Înlocuind în (42) și ținînd seamă că $z = 1$ se obține:

$$(\mu' - \mu'') - RT \ln a_{Ag^+} = -(\psi' - \psi'')\, F = -eF$$

[1]) Cantitatea de ioni care trece din, sau spre, soluție pentru stabilirea stratului dublu electric este foarte mică și nu poate fi determinată analitic; astfel, sînt suficienți $7 \cdot 10^8$ ioni monovalenți, corespunzînd la aproximativ 10^{-17} mol, pentru ca o sferă cu diametrul de 1 cm să se încarce cu 1 V.

de unde

$$e = -\frac{\mu' - \mu''}{F} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \equiv e^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \tag{44}$$

unde e° este potențialul normal de electrod, adică potențialul pentru $a_{Ag^+} = 1$ (v. și relațiile 36 și 38).

Cu *creșterea concentrației, respectiv a activității, potențialul electrodului devine mai pozitiv*. În cazul general se poate deci scrie

$$e = e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{cation}} \tag{45}$$

în care e° este potențialul normal; la 25°C și presiunea de 1 At, potențialul normal se numește *potențial standard de electrod* și este o valoare caracteristică fiecărui electrod. Dacă e° este foarte apropiat de zero, este posibil ca prin simpla variație a activității soluției semnul potențialului de electrod să se inverseze.

Relația (45) este identică cu relația (36) determinată cu ajutorul teoriei osmotice a pilelor.

Mecanismul cinetic al formării stratului dublu electric. Dacă se admite mecanismul descris mai sus, de formare a potențialului de electrod, rezultă că la electrod se vor produce simultan două procese care constituie reacția reversibilă

$$[M^+] + x\,H_2O \underset{K_1}{\overset{K_2}{\rightleftarrows}} M\,[H_2O]_x^+ + \varepsilon \tag{46}$$

în care $[M^+]$ sînt ionii în rețeaua cristalină la suprafața metalului, $M[H_2O]_x^+$ — ionii în soluție și ε — electronii pe suprafața metalului. La echilibru, la suprafața de contact se stabilește un potențial reversibil și cele două procese decurg cu aceeași viteză, în sensuri contrare.

Viteza fiecărui proces este egală cu viteza specifică (a cărei mărime depinde de valoarea potențialului standard), înmulțită cu activitatea substanțelor reactante.

K_1 și K_2 fiind vitezele specifice (constantele de viteză) ale celor două procese în lipsa oricărei diferențe de potențial, iar a — activitatea ionilor solvatați în apă, vitezele celor două procese sînt respectiv aK_1 și K_2 deoarece activitatea metalului este egală prin convenție cu unitatea.

Dacă $aK_1 < K_2$, ionii vor trece de pe suprafața metalului în soluție mai repede decît trec cationii din soluție pe metal; datorită acestui fapt electronii liberi încarcă suprafața metalului negativ, iar cationii trecuți în soluție se acumulează electrostatic la suprafața metalului, creînd așa-numitul strat dublu electric.

Formarea stratului dublu electric, cu apariția diferenței de potențial respective, îngreuiază trecerea ionilor de pe metal în soluție și, în schimb, ușurează fenomenul invers de descărcare a ionilor din soluție pe metal; în felul acesta se stabilește un echilibru, ambele procese decurg cu viteze egale și potențialul electrodului atinge valoarea reversibilă.

Fie e diferența potențialelor în stratul dublu electric format de sarcinile de la suprafața metalului și de ionii din soluție; se poate presupune că o fracțiune α a acestei diferențe de potențial împiedică trecerea ionilor în soluție, iar fracțiunea rămasă $1-\alpha$ favorizează procesul invers.

La trecerea prin stratul dublu electric, energia liberă a ionilor ce se descarcă, zeF (energia liberă a unui ion-gram), va crește cu $(1-\alpha)\ zeF$, în timp ce energia liberă a ionilor metalici ce trec în soluție va scădea cu αzeF.

Ca rezultat al acestor schimbări în energia liberă la trecerea prin stratul dublu, viteza ionilor care trec într-o secundă de pe electrod în soluție și, invers, viteza ionilor care trec într-o secundă din soluție pe metal, considerînd că distribuția energetică urmează principiul lui Boltzmann, vor fi:

Viteza de trecere a ionilor în soluție:

$$K_2\, e^{\alpha zeF/RT}. \tag{47}$$

Viteza de descărcare a ionilor pe metal:

$$K_1 a e^{-(1-\alpha)\ zeF/RT}. \tag{48}$$

La atingerea potențialului de echilibru (reversibil) cele două viteze sînt egale; deci

$$K_2 e^{\alpha zeF/RT} = K_1 a e^{-(1-\alpha)\, zeF/RT}$$

de unde, simplificînd, se obține

$$K_2 = K_1 a e^{-zeF/RT} \tag{49}$$

și aplicînd logaritmii

$$-z \cdot \frac{eF}{RT} = \ln \frac{K_2}{K_1 a} \text{ sau } -e = \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_2}{K_1 a}$$

sau

$$e = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{K_1 a}{K_2} \cdot$$

De aici

$$e = \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_1}{K_2} + \frac{RT}{zF} \ln a \text{ sau } e = e^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a. \tag{50}$$

Deoarece raportul K_1/K_2 este constant la temperatură definită, ecuația are același aspect ca și ecuațiile potențialului de electrod stabilite pe cale termodinamică sau pe baza teoriei osmotice a pilelor, după Nernst.

Forța electromotoare și potențialele de electrod. Conform relației (1), f.e.m. a unei pile, în funcție de potențialele de electrod, este:

$$E = e_+ - e_-$$

în care e_+ este potențialul electrodului pozitiv și e_- — potențialul

electrodului negativ. Fie, de exemplu, pila formată din lanțul electrochimic

$$+ \underset{1}{(Pt)}\ Cl_2 \mid \underset{2}{HCl} \mid \underset{3}{H_2(Pt)} -$$

unde *1*, *2* și *3* sînt cele trei faze distincte. În acest caz

$$E = (\psi_1 - \psi_2) - (\psi_3 - \psi_4) = e_{Cl} - e_H ,$$

deoarece s-a definit potențialul de electrod al pilei ca

$$\psi_{electrod} - \psi_{soluție} .$$

Dacă se introduc în relație expresiile potențialului de electrod, pentru cazul pilei propuse rezultă

$$E = e^\circ_{Cl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} - \left(e^\circ_H + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}\right)$$

sau

$$E = (e^\circ_{Cl} - e^\circ_H) - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}) = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a^2_{\pm} . \qquad (51)$$

expresie identică cu relația (29) dedusă pe cale termodinamică.

Potențialul de electrod și constanta de echilibru. Conform relației (10), f.e.m. standard a unei pile este

$$E^\circ = \frac{RT}{zF} \ln K ,$$

relație care permite calcularea f.e.m. cunoscînd constanta de echilibru *K*.

Fie pila cunoscută: Zn | $ZnSO_4$ (soluție) | $CuSO_4$ (soluție) | Cu. Reacția în pilă la debitarea a $2F$ este

$$Zn + Cu^{2+}\ (aq) = Zn^{2+}\ (aq) + Cu.$$

Dacă $E^\circ_{Zn,Cu}$ este f.e.m. a pilei, prin înlocuire se obține

$$E^\circ_{Zn,\ Cu} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}} \cdot a_{Zn}}\right)_{ech} \qquad (52)$$

unde indicele *ech* indică activitatea la echilibru; deoarece Zn și Cu metalic se găsesc la stările lor standard, activitățile lor sînt egale cu unitatea și atunci

$$E^\circ_{Zn,\ Cu} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}\right)_{ech} .$$

Dacă e°_{Zn} și e°_{Cu} sînt potențialele standard ale celor doi electrozi, f.e.m. standard a pilei va fi

$$E^\circ_{Zn,Cu} = e^\circ_{Cu} - e^\circ_{Zn} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}\right)_{ech} \qquad (53)$$

La echilibru raportul activităților ionilor de zinc și cupru este aproximativ egal cu raportul concentrațiilor în aceleași condiții; la echilibru acest raport este mare, după cum reiese din calculul relației (53), și anume:

$$\left(\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}\right)_{ech} = 1{,}7 \cdot 10^{37}.$$

Dacă zincul se cufundă în soluția de sulfat de cupru, zincul va scoate ionii Cu^{2+} din soluție pînă cînd raportul $\frac{e_{Zn^{2+}}}{e_{Cu^{2+}}}$ devine aproximativ 10^{37}, adică pînă cînd cantitatea de ioni Cu^{2+} devine atît de mică, încît aceștia nu mai pot fi identificați.

Raportul activităților (la atingerea echilibrului) este cu atît mai mare, cu cît este mai mare diferența dintre potențialele standard ale celor două metale care formează electrozii.

Ținînd seamă de relația (11), expresia potențialului de electrod este

$$e_i = e_i^{\circ} + \frac{RT}{zF} \Sigma \ln a_i^{\nu_i},$$

în care e° este potențialul standard al electrodului și c_i — activitatea ionilor; această expresie, care este o formă generalizată a ecuației potențialului de electrod, dedusă mai sus pe mai multe căi, permite o extindere a aplicațiilor potențialelor de electrod în studiul pilelor.

Potențialul sarcinii nule. După teoria osmotică a pilelor, imaginată de Nernst, stratul dublu electric care apare la contactul metal-soluție și care dă naștere diferenței de potențial, depinde de diferența dintre presiunea osmotică a soluției p și tensiunea de disoluție a metalului P; cînd $P = p$ nu există la suprafața electrodului un strat dublu electric, prin urmare nici o sarcină electrică și, în consecință, potențialul electrodului la sarcina nulă a suprafeței ar trebui să fie zero.

Pe baza acestei teorii Palmer (Z.phys.Chem. din 1898, 1899 și 1901) a construit un electrod picător de mercur, cufundat într-o soluție de Hg_2Cl_2 saturată cu KCl, al cărui potențial ar fi trebuit să fie teoretic egal cu zero (v. mai departe, Electrozi de comparație). Totuși, potențialul acestui electrod nu era egal cu potențialul electrodului de hidrogen, care este considerat practic egal cu zero, ci avea o valoare mult diferită.

Cercetările ulterioare întreprinse de diverși cercetători și în special de A. N. Frumkin și colaboratorii săi au dus la concluzia că chiar în cazul cînd sarcina electrică la suprafața electrodului este nulă, între electrod și soluție apare o diferență de potențial specifică în funcție de natura metalului; acest potențial a fost numit *potențialul sarcinii nule* sau *punct nul al metalului*.

Pentru determinarea potențialelor sarcinii nule se folosesc atît metodele utilizate la măsurarea valorii sarcinii suprafeței și capacității, cît și alte metode speciale, ca măsurarea tensiunii superficiale, a capacității de umectare etc.

Una din cele mai cunoscute metode constă în măsurarea capacității stratului dublu electric, în soluții diluate; conform cu teoria stratului dublu electric, în apropierea punctului zero gradul de difuziune este maxim și, în consecință, capacitatea stratului dublu are valoarea minimă și se poate determina din curba variației capacității diferențiale în funcție de potențial.

Tabela 40

Potențialele sarcinii nule a metalelor în diferiți electroliți, la 25°C

Electrodul	Electrolitul	Potențialul sarcinii nule
Cadmiu	KCl 0,001 n	— 0,9
Taliu	KCl 0,001 n	— 0,8
Plumb	KCl 0,001 n	— 0,69
Zinc	Na_2SO_4 1 n	— 0,63
Galiu	KCl 1 n + HCl 0,1 n	— 0,6
Mercur	Soluții diluate de electroliți	— 0,2
Grafit	NaCl 0,05 n	— 0,07
Argint	KNO_3 0,1 n	— 0,05
Cărbune activ	Na_2SO_4 1 n + H_2SO_4 1 n	0 — 0,2
Pt saturat cu H_2	Na_2SO_4 1 n + H_2SO_4 0,1 n	0,11
Telur	Na_2SO_4 1 n	0,61

La electrozi cu suprafața mare se poate determina potențialul sarcinii nule măsurînd adsorbția electrolitului și urmărind poziția potențialului cînd adsorbția anionilor și a cationilor dispare.

În tabela 40 se dau valorile potențialelor sarcinii nule pentru o serie de electrozi metalici în soluții apoase la 25°C, raportate la un electrod normal de hidrogen, al cărui potențial este considerat practic egal cu zero.

Dacă se formează o pilă cu doi electrozi a căror sarcină de suprafață este nulă, va apare deci o f.e.m. deși nu există straturi duble electrice; această diferență de potențial este formată din căderile de potențial localizate fie în straturile superficiale ale metalelor la limita cu solventul, fie la limita dintre metale. Pentru apariția unei astfel de diferențe de potențial, prezența solventului nu este necesară; în adevăr, este cunoscut faptul că într-un sistem conductor format din două metale, în vid se stabilește o diferență de potențial (potențial de contact) bine definită. Existența acestei căderi de potențial în stratul superficial al metalului sub vid este condiționată de faptul că gazul electronic în metal depășește întrucîtva limitele ionilor pozitivi ai rețelei metalului; această distribuție a gazului electronic este legată de așanumita *energie a punctului nul a gazului electronic*. Căderile de potențial în stratul superficial al metalului există nu numai în vid, ci și la contactul cu un solvent, însă valoarea lor este diferită.

În cazul cînd metalul este în contact cu solventul, la căderea de potențial din stratul superficial al metalului se adaugă și căderea de potențial din stratul dublu electric. Prin urmare, potențialul de electrod

la contactul metal-soluție este suma mai multor căderi de potențial. Pînă în prezent nu există metode experimentale care să determine valoarea separată a fiecărui component al potențialului. Acest fapt nu constituie de altfel problema principală în studiul proceselor electrochimice, pentru că, de multe ori, se întîmplă ca fenomenul să depindă de căderea de potențial din stratul dublu electric, a cărei valoare este determinată de poziția punctului sarcinii nule a metalului.

Cînd potențialul de electrod trece prin punctul sarcinii nule, semnul sarcinii suprafeței se schimbă, ceea ce poate avea importanță în cinetica proceselor de electrod.

Cînd potențialul electrodului este apropiat de potențialul sarcinii nule, electrodul posedă proprietatea maximă de a adsorbi substanțele organice dizolvate și este cel mai mult umectat de solvent; aceste două fapte au de asemenea importanță în desfășurarea proceselor electrochimice; de aceea, cunoașterea potențialului sarcinii nule prezintă un deosebit interes pentru studiul cinetic al proceselor electrochimice.

D. DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ A POTENȚIALULUI DE ELECTROD

Expresiile potențialelor de electrod (36) și (38) nu au o semnificație termodinamică strictă, deoarece în componența lor intră activitățile diferitelor tipuri de ioni; potențialele de electrod exprimă de fapt, cum s-a arătat mai sus, diferența dintre potențialul soluției și potențialul electrodului și această mărime are o importanță deosebită. Măsurarea directă a potențialului singular al unui electrod nu este posibilă.

Se poate măsura însă potențialul de electrod pe cale indirectă, formînd o pilă cu electrodul al cărui potențial se determină și cu un electrod al cărui potențial este cunoscut (electrod de comparație sau de referință). Notînd f.e.m. a acestei pile cu E, potențialul electrodului care se măsoară cu e_x și potențialul electrodului cunoscut (de comparație) cu e_c, se poate scrie

$$E = \pm (e_c - e_x),$$

după cum electrodul de comparație este pol pozitiv sau pol negativ; din această relație se poate scoate valoarea lui e_x:

$$e_x = e_c - |E|, \tag{54}$$

în care $|E|$ este precedat de semnul — cînd electrodul de comparație este pol negativ, sau de semnul + cînd electrodul de comparație este pol pozitiv al pilei.[1])

[1]) Potențialele a numeroase metale (Cu, Sn, Ni, Fe, Zn etc.) în soluții diluate ale sărurilor lor sînt foarte greu reproductibile; cauza se datorește suprafeței acestor metale, care fiind întotdeauna acoperită cu cantități foarte mici de oxid, influențează procesul electrochimic la suprafața electrodului. Rezultate foarte bune și reproductibile se obțin dacă se amalgamează suprafața metalului. Totuși, potențialul chimic al metalului amalgamat fiind puțin mai mic, se va micșora puțin și tensiunea sa de disoluție electrolitică și deci valoarea potențialului va diferi de cea reală; prin urmare, concentrația amalgamului trebuie să fie bine determinată.

Cunoașterea potențialelor de electrod are o deosebită importanță practică și în același timp permite și determinarea potențialelor standard (normale) e°. Relația (54) permite ușor această determinare, ținînd seamă că trebuie să se evite cît mai mult potențialele de contact care pot falsifica mai mult sau mai puțin rezultatele măsurătorilor. Metoda cea mai simplă ar fi să se asocieze electrodul care se măsoară cu un electrod de referință avînd potențial nul; în acest caz, f.e.m. a pilei formate reprezintă chiar potențialul e.

Potențialul unui electrod este nul, cînd potențialele chimice ale ionilor în faza metal și în faza soluție sînt egale; în acest caz $\Delta\mu = e$. Ținînd seamă de relația (38), această stare poate fi atinsă prin variația activității, respectiv a concentrației ionilor din soluție; cînd $e^\circ = \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_1$, potențialul de electrod este nul.

S-au făcut numeroase încercări pentru a găsi un electrod cu „potențial nul" corespunzător, practic și teoretic; cele mai bune rezultate au fost obținute cu așa-numitul *electrod picător de mercur*. Acest electrod, format dintr-un tub capilar foarte subțire prin care curg picături de mercur, este cufundat într-o soluție de clorură de potasiu saturată cu calomel. Mercurul are o *tensiune de disoluție electrolitică* foarte slabă și, prin urmare, ionii mercuroși din soluție se depun ușor pe suprafața mercurului și sînt transportați la partea inferioară a vasului în care se găsește soluția; o cantitate echivalentă de ioni Cl^- este antrenată în același timp prin atracție electrostatică. Sarea mercuroasă este astfel transportată de la partea superioară a soluției, unde este cufundat electrodul picător de mercur, la partea inferioară, unde ionii mercuroși, transportați de picăturile de mercur, sînt puși în libertate și se întorc în soluție. Acest proces continuă pînă cînd activitatea ionilor mercuroși, în jurul electrodului, atinge valoarea la care potențialul chimic al ionilor din soluție devine egal cu potențialul chimic al ionilor în metal. În acest moment *electrodul picător de mercur are potențialul zero*. Valoarea nulă se atinge foarte repede, deoarece concentrația ionilor Hg_2^{2+} este foarte mică și viteza picăturilor de mercur este relativ mare (de obicei circa 3 picături pe secundă).

Valoarea acestui electrod, considerată mult timp ca *zero absolut*, este astăzi contestată, deoarece valoarea sa nu corespunde potențialului zero absolut; Frumkin și colaboratorii săi au arătat că aceasta se datorește faptului că electrozii menționați dau valori relative ale potențialului și nu saltul complet între soluție și electrod (v. mai sus potențialul sarcinii nule). Acest potențial zero este condiționat de poziția electronilor la suprafața metalului și de adsorbția moleculelor solventului și substanței dizolvate ce posedă un moment de dipol.

Din aceste motive acest electrod nu mai este folosit ca electrod de zero, dar a găsit o importantă aplicare în alt domeniu electrochimic (analiza polarografică).

Electrodul normal de hidrogen. În lipsa unui electrod cu potențialul zero absolut se folosește astăzi ca electrod de zero electrodul normal

de hidrogen, propus de Nernst drept *electrod nul convențional*; potențialul acestui electrod este perfect reversibil, constant și egal cu $0{,}1 \cdot 10^{-4}$ V. Nernst a considerat *arbitrar* valoarea acestui potențial *ca zero* la toate temperaturile.

Electrodul de hidrogen este format din lanțul

$$(\mathrm{Pt})\ \mathrm{H_2}\ (1\ \mathrm{At})\ |\ \mathrm{H^+}\ (a_{\mathrm{H^+}} = 1).$$

Practic, electrodul de hidrogen este format (fig. 54) dintr-o mică placă de platină platinată P saturată cu hidrogen la presiunea atmosferică și cufundată într-o soluție de H_2SO_4 2n, a cărui activitate $a_{H^+} = 1$ (soluția de H_2SO_4 2n se comportă deci ca și cînd ar fi disociată 50%). Un curent de hidrogen care pătrunde printr-un tub lateral saturează placa și spală suprafața electrodului de platină.

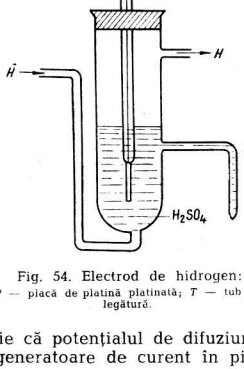


Fig. 54. Electrod de hidrogen: P — placă de platină platinată; T — tub de legătură.

Potențialul determinat în raport cu acest electrod are o valoare termodinamică determinată. Fie, de exemplu, un electrod de tipul întîi, cu potențialul e, reversibil în raport cu cationii din soluție, în acest caz $\mathrm{M}|\mathrm{M}^{z+}(a_{\mathrm{M}^+})$, unde z este valența și a activitatea ionilor din soluție. Formînd pila cu acest electrod și cu electrodul normal de hidrogen rezultă

$$\mathrm{M}\ |\ \mathrm{M}^{z+}(a_{\mathrm{M}^+})\ \|\ \mathrm{H^+}\ (a_{\mathrm{H^+}} = 1)\ |\ \mathrm{H_2}\ (1\ \mathrm{At}) \qquad (55)$$

în care contactul lichid fie că lipsește, fie că potențialul de difuziune se consideră complet înlăturat. Reacția generatoare de curent în pilă este

$$\mathrm{M} + z\mathrm{H^+}\ (a_{\mathrm{H^+}} = 1) = \mathrm{M}^{z+}\ (a_{\mathrm{M}^+}) + \frac{1}{2}\, z\mathrm{H_2}\ (1\ \mathrm{At}). \qquad (56)$$

Variația energiei libere în această reacție este — zFE volți-coulombi. Cînd $a = 1$, potențialul electrodului este egal cu e°, iar energia liberă este — $z\, e^\circ F$.

Această mărime este *energia liberă standard de formare* a ionilor M^{z+}, adică se admite că energia liberă de formare a ionilor H^+ din hidrogen gazos, în condiții standard, este egală cu zero.

Pentru un electrod reversibil în raport cu anionii X^{z-} se poate forma ca mai sus pila

$$\mathrm{X}\ |\ \mathrm{X}^{z-}\ (a_{\mathrm{X}^-})\ \|\ \mathrm{H^+}\ (a_{\mathrm{H^+}} = 1)\ |\ \mathrm{H_2}\ (1\ \mathrm{At}),$$

iar reacția în pilă este

$$\mathrm{X}^{z-}\ (a_{\mathrm{X}^-}) + z\mathrm{H^+}\ (a_{\mathrm{H^+}} = 1) = \mathrm{X} + \frac{1}{2}\, z\mathrm{H_2}\ (1\mathrm{At}). \qquad (57)$$

Variația energiei libere va fi și în acest caz — $ze^{\circ}F$ pentru starea standard și reprezintă deci ca valoare energia liberă de formare a ionilor X^{-}; prin urmare, energia liberă de descărcare a anionilor este egală cu $ze^{\circ}F$, unde e° este potențialul standard.

Electrodul de hidrogen este greu de construit și poate da contacte lichide apreciabile cînd se formează cu el o pilă, astfel că folosirea directă ca electrod de referință este dificilă. De aceea în practică se întrebuințează *electrozi de referință auxiliari*, al căror potențial *în raport cu electrodul de hidrogen* este precis determinat și care au o manipulare simplă; prin unirea unui astfel de electrod cu electrodul respectiv se formează pila:

electrod de referință auxiliar | electrod de măsurat

a cărei forță electromotoare, introdusă în relația (54), dă direct potențialul electrodului de măsurat e; astfel, valoarea acestui potențial este determinată indirect în raport cu electrodul de hidrogen.

Se cunosc mulți electrozi de referință auxiliari, printre care: electrodul de calomel, cu clorură de argint, cu sulfat de argint etc.

Electrodul de calomel. Este un electrod de tipul al doilea format din lanțul $Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid KCl$. Practic, el este format deci dintr-un electrod de mercur în contact cu o soluție de clorură de potasiu, a cărei concentrație poate fi 0,1 n, 1 n sau saturată. Potențialul electrodului de calomel în raport cu electrodul de hidrogen este funcție de concentrația soluției de clorură de potasiu; valorile cele mai sigure cunoscute în prezent, sînt următoarele:

Electrod 0,1 normal: $H \mid Hg_2Cl_2(s) \mid KCl\ 0{,}1\ n$ $0{,}3338 + 0{,}00007\ (\theta - 25)$ V

Electrod 1 normal: $H \mid Hg_2Cl_2(s) \mid KCl\ 1\ n$ $0{,}2800 + 0{,}00024\ (\theta - 25)$ V

Electrod saturat: $Hg \mid Hg_2Cl_2(s) \mid KCl\ sat.$ $0{,}2415 + 0{,}00076\ (\theta - 25)$ V

Aceste valori nu trebuie considerate perfect exacte, pentru că nu se ține seamă de potențialele de difuziune și de activitatea separată a ionilor; totuși, acești electrozi sînt aproape singurii utilizați în toate determinările curente, deoarece sînt foarte ușor de construit și foarte comod de manipulat. Electrodul 0,1 n este utilizat pentru măsurători de precizie, pentru că are un coeficient de temperatură foarte mic. Electrodul saturat, care se poate construi foarte ușor, este preferat, deoarece cu ajutorul unei punți de soluție saturată de clorură de potasiu se evită apariția în pila de măsurat a unui contact lichid.

În literatură se întîlnesc diverse forme de electrozi de calomel; în fig. 55 se reprezintă trei tipuri utilizate curent în practică.

Pentru ca rezultatele măsurătorilor să fie corecte, mercurul trebuie să fie pur, iar calomelul trebuie să fie liber de săruri mercurice și de bromuri; el nu trebuie să fie divizat fin, pentru că astfel poate mări solubilitatea și deci falsifică valorile potențialului electrodului de calomel.

La fundul vasului de sticlă se așază un strat nu prea mare de mercur; contactul cu exteriorul se face cu ajutorul unei sîrme de platină izolată într-un tub de sticlă.

Deasupra mercurului se așază un strat de pastă preparată din calomel pur, mercur și clorură de potasiu; apoi se umple vasul cu soluție de clorură de potasiu de concentrația dorită. Unirea electrodului cu electrodul care se măsoară se face de obicei cu ajutorul unui sifon electrolitic *s* (fig. 55, *a* și *b*) plin cu soluție de clorură de potasiu de

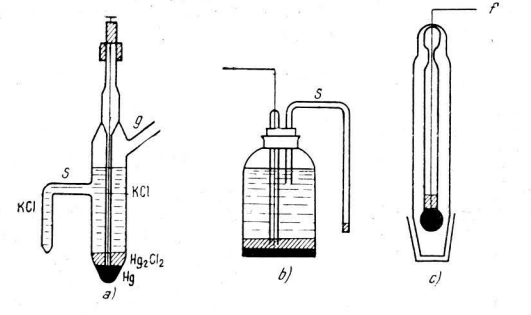


Fig. 55. Electrozi de calomel:
a — formă practică uzuală; *b* — forma clasică; *c* — electrod compact cu placă filtrantă la fund.

aceeași concentrație ca și soluția din vasul electrodului. Trebuie să se evite cu mare atenție difuziunea electroliților din exterior în soluția de clorură de potasiu.

Forma *b* din fig. 55 este tipul cel mai simplu și mai ușor de construit; capacitatea vasului este de aproximativ 50 cm^3. Forma *a* este un tip curent utilizat în practică, la care atît sifonul *s* cît și tubul de golire *g* sînt prevăzute cu robinete de închidere. Forma *c* este un electrod compact, care se introduce direct în soluția electrodului de măsurat; contactul electric se face cu ajutorul sîrmei *f*.

În pila formată cu electrodul de măsurat, electrodul de calomel poate fi pol pozitiv sau pol negativ; în calculul potențialului e_x după relația (54) se va ține seamă de indicațiile date la stabilirea formulei.

Electrodul cu clorură de argint. Ca și electrodul de calomel, electrodul cu clorură de argint este tot un electrod de tipul al doilea, fiind format din lanțul Ag | AgCl | KCl; el este folosit în măsurători de precizie și pentru determinarea potențialelor standard la electrozii care conțin cloruri, pentru a evita potențialele de contact lichid.

Valoarea potențialului standard al electrodului Ag | AgCl | KCl se poate obține considerînd ca punct de plecare pila

$$H_2\,(1\ At)\ |\ H^+Cl^-\ \vdots\ AgCl\ (solid)\ |\ Ag$$

F.e.m. a acestei pile, în care activitățile ionilor H^+ și Cl^- în soluția de HCl sînt arbitrare, poate fi exprimată, pe baza relației generale, astfel:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}), \tag{58}$$

deoarece hidrogenul, argintul și clorura de argint sînt la starea standard. Înlocuind în relația (58) produsul $a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}$ cu activitatea medie $a_\pm^2$ a acidului clorhidric, se obține

$$E = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln a_\pm.$$

F.e.m. standard E° a acestei pile (care este și potențialul standard al electrodului cu clorură de argint), este *0,2224* V în condiții standard, adică la 25°C, la presiunea de 1 At și cu soluție normală de clorură de potasiu ($a_{Cl^-} = 1$).

Ca electrozi de referință se mai pot utiliza electrozi cu bromură de argint Ag | AgBr | KBr ($a_{Br^-} = 1$) și electrozi cu iodură de argint Ag | AgJ | KJ ($a_{J^-} = 1$); metodele de preparare și determinare a potențialelor sînt analoge cu ale electrodului cu AgCl.

Electrozi de comparație cu sulfați. Acești electrozi sînt utilizați la determinarea potențialelor electrozilor cu sulfați de tipul Cu | $CuSO_4$, pentru că în acest caz se evită formarea unui potențial de contact lichid, suplimentar, cum ar fi, de exemplu, cazul cînd s-ar utiliza un electrod cu clorură. Cei mai întrebuințați electrozi sînt:

electrodul cu sulfat de plumb

Pb (Hg) | $PbSO_4$ (solid) | K_2SO_4

și electrodul cu sulfat mercuros

Hg | Hg_2SO_4 (solid) | K_2SO_4.

Potențialele standard ale acestor electrozi se pot obține prin extrapolare, ca în cazul electrodului cu clorură de argint, sau prin măsurători în comparație cu un alt electrod. Valorile cele mai exacte, la 25°C, sînt

Pb (Hg) | $PbSO_4$ (solid) | SO_4^{2-} ($a_{SO_4^{2-}} = 1$); $e^\circ = -0{,}3505$.

Hg | Hg_2SO_4 (solid) | SO_4^{2-} ($a_{SO_4^{2-}} = 1$); $e^\circ = -0{,}6141$.

Dacă electrozii conțin o soluție de sulfat cu activitate diferită, la determinarea potențialului electrodului trebuie să se cunoască activitatea soluției.

Determinarea potențialelor standard. Metoda adoptată pentru determinarea potențialelor de electrod standard, atît pentru electrozii formați din metale, cît și pentru electrozii formați din metaloizi, depinde de natura substanței studiate.

În principiu, electrodul al cărui potențial se determină se asociază cu un electrod standard convenabil ales, astfel încît să se evite cît mai

mult eventualele potențiale auxiliare de contact lichid care pot falsifica rezultatele.

Mult mai dificilă este determinarea potențialelor standard ale electrozilor cu metale alcaline, deoarece acestea reacționează ușor cu apa; de aceea se utilizează amalgame diluate și se compară potențialul amalgamului cu potențialul metalului alcalin în solvenți neapoși.

Un alt caz important este determinarea potențialelor standard ale electrozilor cu halogeni. Determinarea se face simplu din punct de vedere teoretic, folosind aceeași metodă ca la electrozii cu cationi; la electrozii cu halogeni se ivesc însă complicații datorită reacțiilor secundare care apar la electrod prin reacția cu apa a moleculelor de halogen. Aceste dificultăți se elimină în mare parte lucrînd în soluție acidă.

Determinări în prezența unui potențial de contact lichid. În exemplele date pînă acum, potențialul standard a fost determinat formînd pile fără contacte lichide suplimentare, care sînt o sursă de erori în măsurători. Acest mod de lucru nu este realizabil cînd sărurile sînt greu solubile, hidrolizabile sau cu activitatea nedeterminată etc.; în aceste cazuri se formează lanțuri electrochimice folosind contacte lichide cît mai simple, adică contactul a două soluții cu ion comun și concentrații egale, sau contactul a două soluții ale aceleiași substanțe la concentrații diferite, deoarece aceste potențiale pot fi calculate cu suficientă exactitate (v. cap. VIII). Să determinăm, de exemplu, potențialul standard al electrodului de argint; singura sare ușor solubilă fiind $AgNO_3$, se va folosi electrodul $Ag \mid AgNO_3$ ($a_{Ag^+} = 1$).

Se formează pila

$$Ag \mid AgNO_3\ 0{,}1\ n \,\vdots\, KNO_3\ 0{,}1\ n \,\vdots\, KCl\ 0{,}1\ n \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

care are două potențiale lichide: $AgNO_3$ 0,1 n ⋮ KNO_3 0,1 n și KNO_3 0,1 n ⋮ KCl 0,1 n.

Aceste potențiale, calculate cu ajutorul relației (15) din cap. VIII și însumate, sînt de 0,0007 V; f.e.m. a întregii pile, determinată experimental, este 0,3992 V. Pila fără contacte lichide

$$Ag \mid AgNO_3\ 0{,}1\ n \mid KCl\ 0{,}1\ n \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

va avea deci o f.e.m. de 0,3992 — 0,0007 = 0,3985 V.

Potențialul electrodului de calomel 0,1n este 0,3338 V, de unde rezultă că potențialul electrodului $Ag \mid AgNO_3$ 0,1n este 0,7323 V. Pentru a determina valoarea potențialului electrodului de argint la starea standard, se folosește expresia generală

$$e_{Ag^+} = e^{\circ}_{Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}. \qquad (60)$$

În această relație e_{Ag^+} este cunoscut și are valoarea 0,7323 V; pentru a determina pe $e^{\circ}_{Ag^+}$ trebuie să se cunoască activitatea ionilor Ag^+ la concentrația 0,1n. Această activitate este necunoscută, însă se poate lua activitatea medie a ionilor Ag^+ și NO_3^-; coeficientul mediu de activitate al soluției $AgNO_3$ 0,1 n fiind 0,733, activitatea sa medie

va fi 0,0733. Introducînd această valoare în relația (60) se obține $e^{\circ}_{Ag^+} = 0{,}7994$ V, la 25°C.

Seria potențialelor standard. Prin metodele expuse mai sus sau prin metode asemănătoare s-au determinat potențialele standard ale unui mare număr de electrozi. Valorile numerice ale acestor potențiale, aranjate în ordinea mărimilor crescătoare, formează *seria potențialelor standard* sau *normale* și sînt numite deseori și *seria tensiunilor*, deoarece exprimă în oarecare măsură activitățile descrescînde ale elementelor[1]).

Trebuie să se remarce că valorile potențialelor standard indicate în această serie nu sînt de fapt potențiale singulare *absolute* ale electrozilor respectivi, ci sînt potențiale singulare *relative*, deoarece sînt raportate la electrodul standard de hidrogen, considerat convențional ca zero.

Semnele potențialelor sînt luate în raport cu potențialul zero al hidrogenului; toate elementele așezate deasupra hidrogenului au potențiale mai negative decît al hidrogenului; elementele situate sub hidrogen au potențiale mai puțin negative decît al acestuia și în consecință sînt considerate pozitive.

În tabela 41 se indică valorile potențialelor standard ale electrozilor metalici și nemetalici mai utilizați, precum și potențialele standard ale cîtorva electrozi de tipul al doilea.

Seria potențialelor standard *exprimă ordinea în care metalele sînt capabile să se elimine din soluție unul pe altul;* cu cît două metale sînt mai depărtate în serie, cu atît metalul cu potențialul cel mai mic (mai pozitiv) va fi îndepărtat mai ușor din soluție în condiții de activitate echivalentă.

Dacă se combină doi electrozi standard, formîndu-se astfel o pilă, electrodul mai pozitiv este întotdeauna polul pozitiv al pilei, iar celălalt, polul negativ.

În același fel, toate metalele așezate în serie deasupra hidrogenului trebuie să se dizolve în acizi în care $a_{\tilde{H}^+} = 1$, cu dezvoltare de H_2; dacă acest fenomen nu se petrece în toate cazurile în acest mod, ca de exemplu la staniu, nichel și chiar la zinc, aceasta se datorește unui proces de frînare auxiliar care va fi studiat mai tîrziu (supratensiunea).

Proprietățile elementelor în seria tensiunilor sînt valabile, desigur, numai pentru condițiile stării standard; prin modificarea activității ionilor seria potențialelor poate fi puternic modificată. Astfel, de exemplu, în soluție apoasă neutră, în care activitatea $a_{H^+} = 10^{-7}$ sau 10^{-7} ioni-g H^+, potențialul electrodului de hidrogen la 25°C va fi

$$e_H = e^{\circ}_H + 0{,}059 \lg a_{H^+} = 0{,}0 + 0{,}059 \lg 10^{-7} = -0{,}413 \text{ V}.$$

[1]) Ordinea elementelor în seria potențialelor normale concordă foarte bine cu noțiunea tensiunii de disoluție electrolitică a lui Nernst. La începutul seriei se găsesc elementele care emit foarte ușor ioni în soluție, deci au tensiune de disoluție electrolitică mare, care scade treptat coborînd în serie. La sfîrșitul seriei se găsesc metalele nobile cu tensiune de disoluție electrolitică foarte mică, ce au tendința contrară de a primi ionii metalici, din soluție, pe suprafața lor.

Tabela 41

Seria potențialelor standard de electrod

Electrodul	Reacția	e°, V	Electrodul	Reacția	e°, V
Li, Li^+	$Li \rightarrow Li^+ + \varepsilon$	— 3,024	Sb, Sb^{3+}	$Sb \rightarrow Sb^{3+} + 3\varepsilon$	0,2
Rb, Rb^+	$Rb \rightarrow Rb^+ + \varepsilon$	— 2,925	Bi, Bi^{3+}	$Bi \rightarrow Bi^{3+} + 3\varepsilon$	+ 0,260
K, K^+	$K \rightarrow K^+ + \varepsilon$	— 2,924	Cu, Cu^{2+}	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\varepsilon$	+ 0,340
Cs, Cs^+	$Cs \rightarrow Cs^+ + \varepsilon$	— 2,923	Te, Te^{4+}	$Te \rightarrow Te^{4+} + 4\varepsilon$	+ 0,568
Na, Na^+	$Na \rightarrow Na^+ + \varepsilon$	— 2,714	J_2, J^-	$\frac{1}{2} J_2 + \varepsilon \rightarrow J^-$	+ 0,536
Ca, Ca^{2+}	$Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2\varepsilon$	— 2,70	Hg, Hg_2^{2+}	$2Hg \rightarrow Hg_2^{2+} + 2\varepsilon$	+ 0,798
Mg, Mg^{2+} (18°)	$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2\varepsilon$	— 1,866	Ag, Ag^+	$Ag \rightarrow Ag^+ + \varepsilon$	+ 0,799
Al, Al^{3+}	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3\varepsilon$	— 1,690	Br_2, Br^-	$\frac{1}{2} Br_2 + \varepsilon \rightarrow Br^-$	+ 1,066
Zn, Zn^{2+}	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\varepsilon$	— 0,761	Cl_2, Cl^-	$\frac{1}{2} Cl_2 + \varepsilon \rightarrow Cl^-$	+ 1,358
Ga, Ga^{3+}	$Ga \rightarrow Ga^{3+} + 3\varepsilon$	— 0,520	Au, Au^{3+}	$Au \rightarrow Au^{3+} + 3\varepsilon$	+ 1,360
Fe, Fe^{2+}	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\varepsilon$	— 0,441	F_2, F^-	$\frac{1}{2} F_2 + \varepsilon \rightarrow F^-$	+ 2,850
Cd, Cd^{2+}	$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2\varepsilon$	— 0,402	S, S^{2-}	$S + 2\varepsilon \rightarrow S^{2-}$	+ 0,480
Tl, Tl^+	$Tl \rightarrow Tl^+ + \varepsilon$	— 0,338	H_2, OH^-	$\frac{1}{2} H_2 + OH^- \rightarrow H_2O + \varepsilon$	— 0,828
Co, Co^{2+}	$Co \rightarrow Co^{2+} + 2\varepsilon$	— 0,283	O_2, OH^-	$2\,OH^- \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2\varepsilon$	+ 0,401
Ni, Ni^{2+}	$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2\varepsilon$	— 0,236	Ag, AgBr, Br^-	$Ag + Br^- \rightarrow AgBr + \varepsilon$	+ 0,0711
Sn, Sn^{2+}	$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2\varepsilon$	— 0,140	Ag, AgJ, J^-	$Ag + J^- \rightarrow AgJ + \varepsilon$	+ 0,152
Pb, Pb^{2+}	$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2\varepsilon$	— 0,126	Hg, Hg_2SO_4, SO_4^{2-}	$2\,Hg + SO_4^{2-} \rightarrow Hg_2SO_4 + 2\varepsilon$	+ 0,614
H_2, H^+	$\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H^+ + \varepsilon$	0,00			

În soluție apoasă neutră se vor dizolva deci cu dezvoltare de hidrogen și în cantitate mai apreciabilă numai acele metale ale căror potențiale standard sînt accentuat mai negative decît — 0,413 V.

În anumite cazuri se observă unele anomalii aparente; astfel, deși potențialul standard al cuprului în raport cu hidrogenul este + 0,340 V și în consecință nu poate scoate hidrogenul din soluție, totuși el se dizolvă în soluții de HBr și chiar în KCN cu degajare de hidrogen; cauza acestei comportări neașteptate este formarea de ioni complecși, în prezența cărora ionii de cupru sînt îndepărtați din soluție. Cînd echilibrul este atins, activitatea ionilor Cu^{2+} este foarte mică în comparație cu activitatea ionilor H^+, însă pentru atingerea chiar a acestei concentrații mici, în soluție trebuie să treacă o cantitate considerabilă de cupru; o parte mare din cuprul dizolvat există sub formă de ioni complecși, astfel că activitatea ionilor simpli de Cu^{2+} este foarte redusă.

Este important faptul că, fiind cunoscute constanta de echilibru a unei părți de pilă și valoarea potențialului standard al unui electrod, se poate determina ușor valoarea celuilalt electrod, formînd o relație de tipul cunoscut:

$$e^{\circ}_{Cu} - e^{\circ}_{Zn} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \right)_{ech} .$$

Această metodă a fost folosită în calculul potențialului standard al staniului în raport cu electrodul standard de plumb.

Potențiale de electrod în medii neapoase. Un foarte mare număr de determinări cu diferite grade de precizie au fost efectuate la studiul elementelor galvanice formate cu solvenți neapoși. Cercetările făcute pînă în prezent au stabilit în mod neîndoielnic că fiecare solvent trebuie să fie privit ca un mediu independent și că nu se poate stabili nici o legătură directă între valorile obținute în medii apoase și în medii neapoase.

Deoarece relațiile care exprimă potențialul de electrod nu sînt funcție de natura solventului, se poate presupune că ele pot fi aplicabile tot așa de bine și la elementele galvanice conținînd soluții neapoase.

De asemenea, și în cazul solvenților neapoși se păstrează convenția că potențialul standard al electrodului de hidrogen este zero (adică electrodul cu gaz ideal, la presiunea atmosferică, în soluție în care activitatea ionilor H^+ este egală cu unitatea).

Cu ajutorul electrodului standard de hidrogen au fost determinate potențialele standard la o serie de electrozi în alcool metilic, alcool etilic și în amoniac lichid la — 50°C.

Tabela 42

Potențialele de electrod în diferiți solvenți

Electrodul	H_2O, 25°C	CH_3OH, 25°C	C_2H_5OH, 25°C	NH_3 — 50°C
	e°, V	e°, V	e°, V	e°, V
Li, Li^+	— 3,024	— 3,095	— 3,042	—
K, K^+	— 2,924	—	—	— 1,980
Na, Na^+	— 2,714	— 2,728	— 2,657	— 1,840
Zn, Zn^{2+}	— 0,761	—	—	— 0,52
Cd, Cd^{2+}	— 0,402	—	—	— 0,18
Tl, Tl^+	— 0,338	— 0,379	— 0,343	—
Pb, Pb^{2+}	— 0,125	—	—	+ 0,33
H_2, H^+	± 0,0	± 0,0	± 0,0	± 0,0
Cu, Cu^{2+}	+ 0,340	—	—	+ 0,430
Ag, Ag^+	+ 0,799	+ 0,764	+ 0,749	+ 0,830
Cl_2, Cl^-	+ 1,358	+ 1,116	+ 1,048	+ 1,28
Br_2, Br^-	+ 1,066	+ 0,837	+ 0,777	+ 1,08
J_2, J^-	+ 0,536	+ 0,357	+ 0,305	+ 0,70

În tabela 42 se dau valorile potențialelor standard ale cîtorva elemente în trei solvenți neapoși, în comparație cu potențialele standard în soluție apoasă. Din analiza tabelei rezultă că deși potențialul standard al hidrogenului este convențional zero în toți solvenții, potențialele elementelor diferă de la un solvent la altul; potențialele standard ale halogenilor sînt așezate în aceeași ordine în toți solvenții. Se observă, de asemenea, că tendința puternică de a emite ioni în soluție (tensiune de disoluție electrolitică puternică) rămîne aceeași la metalele alcaline, de unde și valorile ridicate ale potențialelor lor de electrod, în timp ce metalele mai nobile, de exemplu argintul, au o tendință mult mai slabă (tensiune de disoluție electrolitică slabă) de a emite ioni în soluție, indiferent de solventul care formează soluția.

Electrozii de tipul al doilea. Acești electrozi sînt utilizați astăzi curent în tehnica măsurătorilor de potențiale de electrod. Unul din cei mai utilizați electrozi este electrodul descris înainte, cu clorură de argint: Ag | AgCl | Cl^- (m).

Potențialul acestui electrod poate fi scris astfel:

$$e_{Ag} = e^{\circ}_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$$

Deoarece soluția este saturată în AgCl, activitatea clorurii de argint în soluție este constantă, fiindcă

$$a_{\text{s}} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = K_S,$$

unde K_S este produsul de solubilitate. Din cele două egalități se obține

$$e_{Ag} = e^{\circ}_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln K_S - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} = e'_{Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \qquad (61)$$

în care e'_{Ag} cuprinde factorii constanți. Potențialul electrodului depinde deci de activitatea ionilor Cl^- și în consecință pe este și un electrod de clor:

$$e_{Cl} = e^{\circ}_{Cl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}. \qquad (62)$$

Potențialele standard e'_{Ag} și e°_{Cl} sînt bineînțeles deosebite, deoarece e°_{Cl} este, conform tabelei 41, egal cu + 1,358 V, pe cînd pentru potențialul standard e'_{Ag} al electrodului Ag | AgCl se obține din f.e.m. a lanțului Ag | AgCl | HCl (m) | H_2 (Pt), după procedeul descris mai înainte, valoarea + 0,224 V.

Deci, se poate considera electrodul Ag | AgCl ca un electrod de clor cu tensiune de disoluție electrolitică foarte mult micșorată.

Din cele două valori e°_{Ag} și e'_{Ag}, cu ajutorul relației (61) se poate determina constanta K_S și, în consecință, și produsul de solubilitate al clorurii de argint; înlocuind cu valorile numerice se obține: 0,7790 + + 0,05914 lg K_S = 0,2224, de unde

$$\lg K_S = -9\,750 \text{ sau}$$

$$K_S = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = m_{Ag^+} \cdot m_{Cl^-} \cdot \gamma^2_{\pm} = 1{,}78 \cdot 10^{-10}. \qquad (63)$$

Cu ajutorul potențialului standard al electrodului Ag | AgCl se pot determina potențialele standard ale altor metale. Se pot forma și alți electrozi de tipul al doilea, cu alte metale decît argintul; condiția esențială este ca metalul să formeze o sare destul de greu solubilă. În tabela 43 se dau valorile potențialelor standard în soluții apoase, la 25°C, a cîtorva electrozi de tipul al doilea utilizați în cercetările mai noi.

Tabela 43

Potențialele standard ale electrozilor de tipul al doilea în soluții normale apoase, la 25° C

Electrodul	e°, V	Electrodul	e°, V
$Ag \mid AgJ \mid J^-$	— 0,1519	$Ag \mid AgCl \mid Cl^-$	+ 0,2224
$Hg \mid Hg_2Br_2 \mid Br^-$	— 0,1392	$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg^-$	+ 0,2681
$Hg \mid Hg_2J_2 \mid J^-$	+ 0,0405	$Ag \mid AgNO_3 \mid NO_3^-$	+ 0,2919
$Ag \mid AgBr \mid Br^-$	+ 0,0711	$Hg \mid Hg_2SO_4 \mid SO_4^{2-}$	+ 0,6141
$Ag \mid AgCNS \mid SCN^-$	+ 0,0947		

Dacă se combină doi electrozi de tipul al doilea avînd anionul comun, de exemplu

$$- Ag \mid AgCl \mid Cl^- \ (a = 1) \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg +$$

reacția chimică în această pilă este

$$Hg_2Cl_2 + 2Ag \rightleftarrows 2Hg + 2AgCl \qquad (64)$$

F.e.m. a pilei, calculată cu datele din tabela 41, este de 0,0457 V, valoare care se confirmă și experimental. F.e.m. a acestei pile este independentă de activitate, respectiv de concentrația ionilor Cl^-, deoarece, cum se vede din relația (64), în reacție apar numai substanțe solide. Pe de altă parte, dependența de electrolit a potențialului singular fiind aceeași la ambii electrozi, se anulează.

O combinație de doi electrozi de tipul întîi și al doilea este elementul normal Weston

$$+ Hg \mid Hg_2SO_4 \mid CdSO_4 \mid Cd -$$

Reacția care decurge în pilă este

$$Cd + Hg_2SO_4 \rightleftarrows CdSO_4 + 2Hg.$$

La această pilă f.e.m. este de asemenea independentă de concentrația ionilor SO_4^{2-} și are o valoare invariabilă, perfect reproductibilă, dacă se respectă regulile de formare a pilei.

Din aceste motive pila este întrebuințată ca element etalon la determinarea experimentală a f.e.m.

Electrozii de tipul al treilea. Electrozii de tipul al treilea, care au fost menționați o dată cu celelalte tipuri de electrozi la „electrozii reversibili", au o mare importanță la determinarea concentrației și activității ionilor metalici ai metalelor care reacționează ușor cu apa, și deci nu pot fi utilizați ca electrozi de tipul întîi; din această grupă fac parte, de exemplu, calciul, bariul etc. În procesul de electrod al acestui tip se găsesc repartizate două faze solide, sub formă de săruri greu solubile, în soluții saturate, ca de exemplu sistemul

$$\overset{\text{I}}{\text{Zn}} \mid \text{Zn(COO)}_2 \mid \overset{\text{II}}{\text{Ca(COO)}_2} \mid \text{Ca}^{2+}\,(m)$$

Conform expresiei generale, potențialul de electrod va fi

$$e_{\text{Zn}} = e^{\circ}_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

Echilibrele ionice în soluție conduc la egalitățile următoare:

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{K_{S_1,\text{Zn(COO)}_2}}{a_{(\text{COO})_2^{2-}}} \text{ și } a_{(\text{COO})_2^{2-}} = \frac{K_{S_2,\text{Ca(COO)}_2}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}.$$

Deci, trebuie să se stabilească un echilibru între cele două săruri greu solubile și activitatea ionilor Ca^{2+}.

Din cele trei ecuații se obține

$$e_{\text{Zn}} = e^{\circ}_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{S_1,\text{Zn(COO)}_2}}{K_{S_2,\text{Ca(COO)}_2}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}} = \tag{65}$$

$$= e'_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}},$$

în care termenul e'_{Zn}, potențialul standard al electrodului cuprinde toți factorii constanți.

Electrodul se comportă deci ca un electrod de calciu, care este reversibil în raport cu ionii Ca^{2+}; el poate fi deci utilizat la determinarea activității ionilor Ca^{2+}. Prezența unor substanțe străine în soluția de cercetat poate produce o schimbare în stabilirea echilibrului.

Cercetările experimentale au arătat că pentru fiecare electrod de acest tip există un interval de concentrație a soluției, în care eroarea menționată mai sus este constantă și relativ mică. Pentru a obține cele mai bune condiții pentru determinări, produsul de solubilitate K_{S_1} al sării cu cation comun cu metalul electrodului trebuie să fie cu mai multe zeci de procente mai mic decît K_{S_2} al sării cu cation comun cu al soluției de cercetat și solubilitatea sării 2 trebuie să fie cît se poate de mică în raport cu concentrația m a ionilor care se determină. Pentru ca potențialul de electrod să fie reproductibil se cere un anumit timp de stabilire a echilibrului între soluție și ambele faze.

CAPITOLUL VIII

PILE REVERSIBILE

În capitolul precedent au fost descrise o serie de pile chimice reversibile, precum și reacțiile lor generatoare de curent. Numeroase alte tipuri de pile reversibile au o importanță deosebită în explicarea proceselor electrochimice. Clasificate după proprietățile lor caracteristice, ele pot forma următoarele grupe: pile de concentrație cu transport și pile de concentrație fără transport, pile cu gaz (chimice sau de concentrație) și pile de oxido-reducere.

A. PILE DE CONCENTRAȚIE

Pile de concentrație cu transport. Aceste pile sînt susceptibile să dea o forță electromotoare fără o transformare chimică observabilă, ci numai datorită unui fenomen de difuziune (v. definițiile pilelor, cap. VII). O pilă de concentrație cu transport este formată din doi electrozi identici, cufundați în două soluții ale aceluiași electrolit *la concentrații diferite*, și avînd un ion comun cu al electrozilor. Cele două soluții sînt în contact fie printr-o membrană semipermeabilă, fie printr-un sifon electrolitic umplut cu una din cele două soluții. Originea curentului electric în această pilă se va datori pe de o parte tendinței celor două soluții de a ajunge la aceeași concentrație, iar pe de altă parte, unui transport de materie de la un electrod la altul.

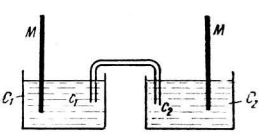


Fig. 56. Schema unei pile de concentrație.

Să considerăm două vase identice în care se găsesc două soluții ale electrolitului MA la concentrațiile c_1 și c_2 și să presupunem că în fiecare din ele este cufundat un electrod format din metalul M; cele două vase C_1 și C_2 sînt legate printr-un sifon eletrolitic plin cu soluție de MA la concentrația c_1 (fig. 56).

Se formează pila

$$M \mid MA\ (c_1) \vdots MA\ (c_2) \mid M$$

în care există și un contact lichid notat prin linia punctată, care va da naștere unui *potențial de contact lichid* sau *potențial de difuziune*; acest potențial va contribui desigur la calculul f.e.m.

Cînd circuitul exterior al pilei este închis, aceasta va debita curent; la trecerea unui faraday prin element, un atom-gram de metal M

va trece în soluție formînd un ion-gram M^+, și în același timp se va descărca la celălalt electrod o cantitate egală de ioni M^+. La trecerea curentului prin zona de contact lichid va trece din C_2 în C_1 o cantitate de ioni M^+ egală cu n_c ioni-gram M^+ și în sens invers — o cantitate de n_a ioni-gram A^- (cu n_a și n_c s-au notat numerele de transport ale anionului și cationului). Deci, la trecerea unui faraday are loc un transport de la stînga la dreapta a $1 - n_c = n_a$ ioni-gram cation și n_a ioni-gram anion; astfel, variația energiei libere este

$$\Delta G = n_a [(\mu_{M^+})_2 - (\mu_{M^+})_1] + n_a [(\mu_{A^-})_2 - (\mu_{A^-})_1]. \quad (1)$$

Deoarece numerele de transport variază cu concentrația, se poate presupune că concentrațiile c și $c + dc$ ale celor două soluții sînt apropiate; în acest caz relația (1) devine

$$\begin{aligned} \partial(\Delta G) &= - n_a (d\mu_{M^+} + d\mu_{A^-}) = \\ &= - n_a (RTd \ln a_{M^+} + RTd \ln a_{A^-}) = \\ &= - 2 n_a RTd \ln a \end{aligned} \quad (2)$$

în care a este activitatea medie a electrolitului MA în soluția de concentrație c, iar n_a — numărul de transport al anionului la această concentrație. F.e.m. a elementului, în care concentrațiile soluțiilor diferă cu mărimea dc, poate fi notată cu dE și variația energiei libere — $F\,dE$, admițînd electrolitul uni-univalent. Egalînd cu relația (2) rezultă

$$dE = 2 n_a \frac{RT}{F} d \ln a. \quad (3)$$

F.e.m. a pilei de concentrație conținînd soluțiile cu concentrațiile c_1 și c_2 și respectiv activitățile a_1 și a_2 poate fi dedusă integrînd relația (3) între limitele a_2 și a_1

$$E = \frac{2RT}{F} \int_{a_2}^{a_1} n_a d \ln a, \quad (4)$$

iar în cazul general se obține expresia

$$E = \pm \frac{\nu}{\nu_\pm} \frac{RT}{z_\pm F} \int_{a_2}^{a_1} n_{a(c)}\, d \ln a \quad (5)$$

în care ν este numărul total de ioni ai unei molecule, ν_+ și ν_- — numărul ionilor pozitivi și negativi și $z_\pm$ — valențele; numărul de transport $n_{a(c)}$ se referă la ionul în raport cu care electrozii sînt ireversibili. Dacă se consideră numărul de transport constant în intervalul concentrațiilor $c_1 - c_2$, ecuația (5) ia forma

$$E = \pm n_{a(c)} \frac{\nu}{\nu_\pm} \frac{RT}{z_\pm F} \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (6)$$

Această ecuație poate fi considerată ca expresia generală care dă forța electromotoare a pilei de concentrație în funcție de activitățile celor două soluții.

F.e.m. şi potenţialele de electrod. O cale mai simplă pentru determinarea f.e.m. a pilelor de concentraţie se bazează pe relaţia fundamentală între f.e.m. şi potenţialele de electrod ale pilei: $E = e_+ - e_-$. Fie pila

$$\underset{e_1}{M} \mid MA\ (c_1) \vdots \underset{e_3}{MA\ (c_2)} \mid \underset{e_2}{M}$$

în care $c_1 < c_2$. Fie e_1 potenţialul electrodului $M \mid MA\ (c_1)$; e_2 — potenţialul electrodului $M \mid MA\ (c_2)$ şi e_3 — potenţialul de contact lichid.

F.e.m. a pilei de concentraţie, în cazul cînd nu se ţine seamă de potenţialul de contact lichid, va fi

$$E = e_1 - e_2 \tag{7}$$

deoarece electrodul cufundat în soluţia mai concentrată este pol pozitiv, iar celălalt este pol negativ. Dacă a_1 şi a_2 sînt activităţile soluţiilor de concentraţie c_1 şi c_2, rezultă

$$e_1 = e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_1 \text{ şi } e_2 = e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_2,$$

în care e° este potenţialul standard al electrodului M. Înlocuind în relaţia (7) se obţine

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \tag{8}$$

ecuaţie care a fost dedusă prima oară de Nernst.

Pentru a obţine f.e.m. completă trebuie să se ţină seamă şi de valoarea potenţialului de contact lichid; în acest caz

$$E = e_1 - e_2 + e_3. \tag{9}$$

Conform relaţiei (14), expresia potenţialului de contact lichid este

$$e_3 = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{v-u}{u+v} \ln \frac{a_1}{a_2},$$

de unde, înlocuind în ecuaţia (9) pe $e_1 - e_2$ şi pe e_3 cu valorile lor. rezultă

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} + \frac{RT}{zF} \cdot \frac{v-u}{u+v} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

sau

$$E = \left(1 + \frac{v-u}{u+v}\right) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{2v}{u+v} \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \tag{10}$$

care este de fapt identică cu ecuaţia generală (6).

Ecuaţia (8) a putut fi verificată în numeroase cazuri în care potenţialul de contact este neglijabil, cu rezultate foarte bune. De exemplu în pilele

$Ag \mid AgNO_3$ 0,1 n $\mid AgNO_3$ 0,01 n $\mid Ag$	E calculat = 0,057 V şi E experimental = 0,055 V
$Ag \mid AgNO_3$ 1 n $\mid AgNO_3$ 0,0001 n $\mid Ag$	E calculat = 0,230 V şi E experimental = 0,228 V.

Potențialul de contact lichid. Determinarea potențialului de contact lichid este dificilă. Într-adevăr nu se pot determina prin calcul valorile acestor potențiale decît în cazul simplu cînd diferența de potențial apare la contactul a două soluții ale aceluiași electrolit la concentrații diferite.

Fie contactul lichid realizat de două soluții ale aceluiași electrolit la concentrațiile c_1 și c_2, ionii avînd viteze diferite u și v. Ca efect al difuziunii soluția mai concentrată sărăcește în electrolit, în timp ce soluția mai puțin concentrată se îmbogățește în electrolit; datorită inegalității de viteză a ionilor, frontul de difuziune (la suprafața de contact) este format din ionii cei mai rapizi în urma cărora înaintează și ionii de semn contrar mai puțin rapizi, de unde apariția unei diferențe de potențial.

Pentru a calcula potențialul, să considerăm trecerea unui faraday prin soluție; conform fenomenului de migrație n_a/z_- ioni-gram anioni trec într-un sens și n_c/z_+ ioni-gram cationi trec în sens contrar (n_a și n_c sînt numerele de transport, iar z_- și z_+ — valențele anionului și cationului). Dacă se notează cu a_1^+ și a_2^+ activitățile cationului în cele două soluții și cu a_1^- și a_2^- activitățile anionului, variația energiei libere datorită trecerii de la starea 1 la starea 2 va fi

$$-\Delta G = \frac{n_a}{z_-} RT \ln \frac{a_1^-}{a_2^-} + \frac{n_c}{z_+} RT \ln \frac{a_2^+}{a_1^+} \cdot \qquad (11)$$

Lucrul electric corespunzător trecerii unui faraday F prin stratul de difuziune avînd un potențial e va fi eF. Ținînd seamă că $-\Delta G = eF$ și înlocuind în relația (11) se obține

$$e = \frac{RT}{F}\left[\frac{n_c}{z_+} \ln \frac{a_2^+}{a_1^+} + \frac{n_a}{z_-} \ln \frac{a_1^-}{a_2^-}\right] \cdot \qquad (12)$$

Deoarece, după cum se știe,

$$n_a = \frac{v}{u+v} \text{ și } n_c = \frac{u}{u+v},$$

făcînd înlocuirile în relația (12) rezultă

$$e = \frac{RT}{F}\left[\frac{u}{(u+v)z_+} \ln \frac{a_2^+}{a_1^+} + \frac{v}{(u+v)z_-} \ln \frac{a_1^-}{a_2^-}\right] \cdot \qquad (13)$$

Dacă în loc de activitățile individuale ale ionilor se ia activitatea medie a electrolitului și se consideră pentru simplificare $z_+ = z_-$, relația (13) devine

$$e = \frac{v-u}{u+v} \cdot \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \cdot \qquad (14)$$

Această ecuație poate fi considerată ca expresia generală a potențialului de contact lichid format din două soluții ale aceluiași electrolit

la concentrații neegale, în timp ce ecuația (13) poate fi utilizată ca ecuația generală a potențialului de contact lichid.

Semnul potențialului de contact lichid depinde, firește, de viteza ionului cel mai rapid; el poate fi, după caz, adăugat sau scăzut din f.e.m. a pilei, calculată cu ajutorul potențialelor de electrod.

Dacă în loc de vitezele ionilor se consideră numerele de transport, ecuația (14) devine

$$e = (n_a - n_c)\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_1}{a_2} \text{ sau } e = (2n_a - 1)\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_1}{a_2}. \qquad (15)$$

Numerele de transport utilizate reprezintă valoarea medie pentru cele două soluții cu activitățile a_1 și a_2.

Tabela 44

Potențialele de contact lichid ale cîtorva cloruri

Electrolitul	a_1	a_2	n_c	e, mV
NaCl	0,005	0,01	0,392	— 3,7
NaCl	0,005	0,04	0,391	— 11,1
KCl	0,005	0,01	0,490	— 0,3
KCl	0,005	0,04	0,490	— 1,0
HCl	0,005	0,01	0,824	+ 11,0
HCl	0,005	0,04	0,826	+ 33,3

Cu ajutorul relației aproximative (15) s-au putut evalua în mod satisfăcător potențialele de contact lichid între două soluții ale aceluiași electrolit. În tabela 44 se dau valorile referitoare la potențialele de contact lichid ale cîtorva cloruri; datele obținute arată că ecuația se verifică între anumite limite.

Determinarea indirectă a potențialului de contact lichid. Pentru determinarea potențialului de contact lichid au fost propuse mai multe metode ingenioase; mai jos se expune metoda propusă de Cohen-Tombrock. Fie, de exemplu, de determinat diferența de potențial de contact lichid $ZnSO_4\ (c_1) \mid ZnSO_4\ (c_2)$.

Se formează lanțurile electrochimice

$$Zn \mid ZnSO_4\ (c_1) \mid ZnSO_4\ (c_2) \mid Zn$$

și

$$Hg \mid Hg_2SO_4 \mid ZnSO_4\ (c_1) \mid ZnSO_4\ (c_2) \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$$

a căror f.e.m. se măsoară experimental.

F.e.m. a primei pile E_1 este dată de expresia

$$E_1 = \frac{RT}{2F}\ln\frac{c_1}{c_2} + e_3 .$$

F.e.m. a pilei a doua E_2 este dată de expresia

$$E_2 = \frac{RT}{2F}\ln\frac{c_1}{c_2} - e_3 ,$$

în care e_3 este potențialul de contact lichid. Pila a doua este o pilă reversibilă în raport cu anionii; transportul în pilă are loc în mod invers

ca în prima pilă. Făcînd diferența între E_1 și E_2 se obține valoarea lui e_3.

$$e_3 = \frac{E_1 - E_2}{2}. \tag{16}$$

O altă relație a fost propusă de Lewis și Sargent pentru determinarea potențialului de contact lichid între două soluții de aceeași concentrație, a doi electroliți uni-univalenți avînd un ion comun; relația propusă, derivată din ecuația (14), este

$$e_3 = \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2}, \tag{17}$$

în care Λ_1 și Λ_2 sînt conductivitățile echivalente la concentrația comună c a celor doi electroliți. Această relație poate fi verificată în modul următor. Fie de exemplu lanțul

$$\underset{e_1}{\text{Ag} \mid \text{AgCl}} \quad \text{HCl } (c) \mid \underset{e_3}{\text{KCl } (c)} \quad \underset{e_2}{\text{AgCl} \mid \text{Ag}}.$$

Dacă se presupune că activitățile ionilor clor sînt identice în cele două soluții de HCl și KCl la aceeași concentrație, diferențele de potențial e_1 și e_2 sînt identice, iar f.e.m. a pilei va fi egală cu e_3. În tabela 45 se indică valorile lui e_3, măsurate în acest fel, și cele calculate cu relația (17). Concordanța este, în general, suficient de bună.

Tabela 45

Verificarea formulei de calcul al potențialului de contact lichid

Electroliții	$c = 0{,}1$ m		$c = 0{,}01$ m	
	Experimental	Calculat	Experimental	Calculat
HCl | KCl	25,8	28,4	25,7	27,4
HCl | NaCl	33,1	33,3	31,2	31,9
KCl | NaCl	6,4	4,9	5,6	4,5
NaCl | NH_4Cl	— 4,2	— 4,6	— 4,3	— 4,5
KCl | LiCl	8,76	7,62	—	—
LiCl | CsCl	—	—	— 7,80	— 7,67

Zonele de contact și potențialul lichid | lichid. Potențialul de contact lichid nu depinde de construcția și tipul zonei de contact, dacă de ambele părți ale acestei zone se găsește același electrolit la concentrații diferite. Soluția mai diluată se introduce într-un tub relativ îngust care se cufundă la rîndul său într-un vas mai larg ce conține soluția mai concentrată, astfel că limita de contact se formează la capătul tubului îngust.

Pentru potențialele de contact formate de soluții cu electroliți diferiți au fost propuse patru tipuri de contacte lichide: contact lichid într-o serie continuă de amestecuri, contact de difuziune constrînsă, contact de difuziune liberă, contact lichid cu orificiu. Numai ultimele două tipuri dau probabil rezultate mai mult sau mai puțin satisfăcătoare.

Unul din primele tipuri a fost propus de Lamb și Larson (fig. 57): soluția mai densă ce se deplasează prin tubul *1* în sus se întîlnește cu soluția mai puțin densă care se deplasează prin tubul *2* în jos, exact în punctul unde se găsește tubul orizontal *3* care face legătură cu orificiul de evacuare. Nivelele lichidului sînt astfel potrivite, încît lichidele se deplasează cu o viteză egală și nu prea mare, iar în inte-

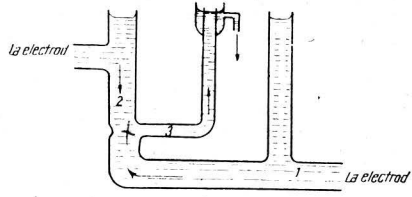


Fig. 57. Dispozitiv Lamb-Larson pentru determinarea potențialului de contact lichid.

riorul părții orizontale a tubului de evacuare se formează o zonă netă de contact; acest strat este foarte subțire. Precizia determinării este de 0,02 mV.

Într-un alt tip mai simplu, al lui Fenwick și Roberts, soluțiile curg de-a lungul ambelor fețe ale unei plăci de mică. Placa este prevăzută cu un orificiu mic, în care se face contactul lichid. Placa de mică poate fi chiar îndepărtată și atunci cele două vine subțiri de lichid vin în contact una cu alta. Cu această metodă au fost efectuate măsurători asupra lanțurilor de tipul

$$Ag \mid AgCl,\ HCl\ 0{,}1\ n \parallel NaCl\ (c) + HCl\ (0{,}1\ n - c),\ AgCl \mid Ag$$

în care concentrația ionilor clor este aceeași în ambele soluții care fac contactul lichid.

Îndepărtarea potențialelor de contact lichid. Măsurătorile de f.e.m. sînt utilizate foarte des pentru determinarea diferitelor mărimi termodinamice. Pentru a obține siguranță în precizia acestor măsurători, potențialul de contact lichid, dacă există, trebuie cunoscut cu mare exactitate sau, dacă acest lucru nu este posibil, se anulează sau se aduce la o valoare neglijabilă. O metodă de anulare a potențialului de contact lichid s-a arătat la determinarea potențialelor standard, prin utilizarea electrozilor de tipul al doilea. Cînd metoda aceasta nu poate fi folosită, se caută să se reducă valoarea sa la minimum, întrebuințînd așanumita *punte de sare;* aceasta este formată dintr-o soluție saturată de clorură de potasiu așezată între cei doi electroliți, care sînt în acest fel în contact indirect. Drept punte de sare se mai poate întrebuința și o soluție saturată de clorură de amoniu, azotat de amoniu, azotat de sodiu și acetat de litiu pentru soluții neapoase. În fig. 58 se arată

montajul punții de sare între cele două soluții. Eficacitatea clorurii de potasiu asupra reducerii potențialului de contact lichid se vede în tabela 46, unde se dau determinările făcute asupra pilei

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid HCl\ 0{,}1\ n \parallel KCl\ x\ n \parallel KCl\ 0{,}1\ n \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

unde x variază între 0,2 și 3,5.

După cum se vede din datele cuprinse în tabela 46, pe măsură ce concentrația soluției crește în puntea de sare, f.e.m. scade pînă la o valoare foarte redusă, care aproape nu se deosebește de valoarea f.e.m. a elementului fără potențialul de contact lichid.

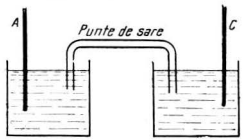


Fig. 58. Schema dispozitivului pentru îndepărtarea potențialului de contact lichid cu puntea de sare:
A — anod; *C* — catod.

Tabela 46

Reducerea potențialului de contact lichid cu ajutorul clorurii de potasiu

x	f. e. m., mV	*x*	f. e. m., mV
0,2	19,55	1,75	5,15
0,5	12,55	2,5	3,4
1	8,4	3,5	1,1

Anularea potențialului de contact lichid prin puntea de sare se explică în modul următor: deoarece ionii electrolitului care formează puntea de sare sînt în mare exces, ei transportă aproape tot curentul la zona de contact; se creează astfel o stare analogă cu aceea în care cele două soluții conțin același electrolit. Pe de altă parte, ionii din puntea de sare, avînd viteze aproximativ egale, potențialul de contact lichid este foarte mic conform relației (14).

Valoarea potențialului de contact lichid este ridicată în special cînd ionii electrolitului au viteze foarte diferite ca, de exemplu, la soluțiile acide sau alcaline; în acest caz utilizarea punții de sare are o mare importanță (v. în cap. X, determinarea exponentului *p*H).

Pile de concentrație cu amalgam sau **pile de concentrație cu un singur lichid.** În pilele de concentrație cu transport, studiate mai sus, f.e.m. apare ca o consecință a diferenței între potențialele chimice (respectiv între energiile libere parțial molare) ale componentelor celor două soluții. În pilele cu amalgam f.e.m. este datorită diferenței între potențialele chimice ale celor doi electrozi ai pilei. O pilă cu amalgam este formată (fig. 59) din două amalgame ale aceluiași metal, însă la concentrații diferite, unite prin soluția unei sări avînd cationul comun cu metalul din amalgam, de exemplu:

$$Hg - Zn\ (c_1) \mid ZnSO_4 \mid Hg - Zn\ (c_2).$$

Trecerea unui curent de $2F$ este însoțită de reacția

$$Zn\ (c_1) = Zn^{2+} + 2\varepsilon$$

la electrodul din stînga și de reacția

$$Zn^{2+} + 2\varepsilon = Zn\ (c_2)$$

la electrodul din dreapta. Deoarece concentrația ionilor Zn^{2+} rămîne constantă, rezultatul total al procesului constă în transportul unui atom-gram de zinc de la concentrația c_1 la concentrația c_2. Variația energiei libere va fi în acest caz

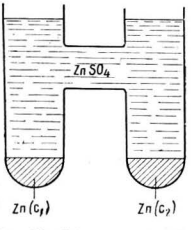


Fig. 59. Schema unei pile cu amalgam de zinc.

$$\Delta G = \mu_{Zn_2} - \mu_{Zn_1} = RT \ln \frac{a_2}{a_1}, \qquad (18)$$

în care a_1 și a_2 sînt activitățile zincului în cele două amalgame. Deoarece variația energiei libere este — $2EF$, înlocuind în relația (18) rezultă

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

presupunînd că zincul în amalgam se găsește în stare atomară.

Pentru cazul general al unui metal de valență z și în care m este numărul de atomi în moleculă, ecuația f.e.m. a pilei va fi

$$E = \frac{RT}{zmF} \ln \frac{a_1}{a_2}. \qquad (19)$$

Cu ajutorul ecuației (19) se pot determina activitățile metalelor în amalgame și în aliaje.

Dacă amalgamele sînt suficient de diluate, raportul activităților poate fi considerat egal cu raportul fracțiilor molare, adică chiar egal cu raportul concentrațiilor g_1/g_2, astfel că ecuația (19) se mai poate scrie și sub forma

$$E = \frac{RT}{zmF} \ln \frac{c_1}{c_2}. \qquad (20)$$

Relația (20) a fost confirmată pentru o serie de amalgame de zinc, plumb, cupru, staniu, cadmiu; se vede că f.e.m. a pilei nu depinde de concentrația soluției și de felul anionului, ci numai de raportul concentrațiilor amalgamelor. Amalgamul cel mai concentrat este întotdeauna polul negativ al pilei, deoarece este electrodul cel mai negativ (cu tensiunea de disoluție cea mai mare).

Pile de concentrație fără transport. Să considerăm pila (Clark):

$$-\ Zn \mid ZnSO_4 \mid Hg_2SO_4 \mid Hg\ +$$

F.e.m. a acestei pile este funcție de activitatea ionilor Zn^{2+} în soluția de sulfat de zinc; pentru o concentrație c_1 rezultă o valoare definită E_1, pentru o altă concentrație c_2, o altă f.e.m. definită E_2. Dacă se reunesc cele două pile în opoziție formînd pila

$$+\ Zn \mid ZnSO_4\ (c_1)\ Hg_2SO_4 \mid Hg \mid Hg_2SO_4\ ZnSO_4\ (c_2) \mid Zn - \quad c_1 > c_2,$$

din ansamblul format se obține o pilă a cărei f.e.m. rezultantă este $E_2 - E_1$. Electrodul cufundat în soluția mai concentrată va fi pol pozitiv.

În jumătatea din dreapta a pilei zincul se dizolvă și electrodul se încarcă negativ

$$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$$

iar în partea stîngă se produce fenomenul invers

$$ZnSO_4 + 2Hg = Hg_2SO_4 + Zn$$

Deci, cînd pila debitează curent, zincul și sulfatul mercuros solid sînt transportați de la o semipilă la cealaltă, însă transportul are loc în sens invers în cele două pile.

Nu are loc nici o transformare chimică rezultantă, singura schimbare definitivă în sistem fiind dispariția $ZnSO_4$ din soluția concentrată și trecerea în soluția diluată.

Energia electrică a ansamblului celor două pile nu provine deci din transformarea energiei chimice, ci este echivalentă cu lucrul osmotic maxim (pentru că pila este reversibilă) care rezultă din transportul sulfatului de zinc. Energia efectivă este luată din mediul înconjurător, iar dacă sistemul este izolat va fi luată chiar din sistem și în acest caz temperatura scade. Dispozitivul este cunoscut sub numele de *pilă de concentrație fără transport*. Forța sa electromotoare depinde de concentrația celor două soluții și, cum acestea nu sînt în contact direct, sulfatul de zinc nu este transportat direct de la o soluție la cealaltă.

Deoarece această pilă de concentrație lucrează perfect reversibil, se poate calcula forța sa electromotoare pe cale termodinamică. Se presupune că prin pilă trece un curent de $2F$; un atom-gram zinc se dizolvă din electrodul din dreapta și se depune pe cel din stînga, în timp ce soluția diluată se îmbogățește cu 1 mol $ZnSO_4$, iar soluția concentrată sărăcește cu aceeași cantitate.

Deoarece potențialele chimice ale zincului și Hg_2SO_4 din ambele pile sînt egale, variația energiei libere ΔG a sistemului se produce numai pe seama variației energiei libere care însoțește trecerea unui mol de $ZnSO_4$, adică a unui ion-gram Zn^+ și a unui ion gram SO_4^{2-}, din soluția concentrată în soluția diluată; în consecință

$$\Delta G = \left[\left(\mu_{Zn_2^+}^{\circ} - \mu_{Zn_1^+}^{\circ}\right) + \left(\mu_{SO_{4;2}^{2-}}^{\circ} - \mu_{SO_{4;1}^{2-}}^{\circ}\right)\right]. \qquad (21)$$

Se presupune că în acest caz cantitățile de soluție în elemente sînt atît de mari, încît trecerea unui mol de $ZnSO_4$ nu provoacă o schimbare însemnată a concentrațiilor celor două soluții; în acest fel variația energiei libere este egală cu variația totală a potențialelor chimice. Ținînd seamă că potențialul chimic al unui component este dat de relația

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a$$

înlocuind în relația (21) și făcînd simplificările se obține

$$\Delta G = RT \ln \frac{(a_{Zn^{2+}})_2}{(a_{Zn^{2+}})_1} + RT \ln \frac{(a_{SO_4^{2-}})_2}{(a_{SO_4^{2-}})_1} \tag{22}$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{(a_{Zn^{2+}})_2 \cdot (a_{SO_4^{2-}})_2}{(a_{Zn^{2+}})_1 \cdot (a_{SO_4^{2-}})_1}.$$

Energia electrică produsă de circuit la trecerea unui curent de $2F$ este $2EF$ unde $E = E_2 - E_1$. Rezultă deci că $\Delta G = -2EF$ și înlocuind în relația (22) se obține

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{Zn^{2+}})_1 \cdot (a_{SO_4^{2-}})_1}{(a_{Zn^{2+}})_2 \cdot (a_{SO_4^{2-}})_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2} \tag{23}$$

în care a_1 și a_2 sînt activitățile medii ale sulfatului de zinc în cele două soluții. Înlocuind activitățile prin produsul dintre concentrațiile molare sau molale și coeficienții de activitate, rezultă

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_1 f_1}{c_2 f_2} \tag{24}$$

sau

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_1 \gamma_1}{m_2 \gamma_2}. \tag{25}$$

Ecuația generală pentru toate tipurile de pile de concentrație fără transport este, pornind de la relația (23),

$$E = \frac{\nu}{\nu_2} \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \tag{26}$$

unde z este valența ionului în raport cu care electrozii sînt reversibili, ν_2 — numărul acestor ioni și ν — numărul total al ionilor rezultați prin ionizarea fiecărei molecule de sare transportată.

Observație. La aceeași relație se poate ajunge și pe altă cale. Pila lucrînd reversibil, lucrul electric produs este riguros egal cu lucrul osmotic al pilei. Lucrul electric efectuat la trecerea a z Faraday este zEF jouli, unde E este f.e.m. a pilei. Dacă p_1 și p_2 sînt presiunile osmotice ale soluției diluate și concentrate, lucrul osmotic efectuat prin transportul unui mol $ZnSO_4$ din soluția concentrată în cea diluată va fi

$$\text{Lucru osmotic efectuat} = \int_{p_2}^{p_1} V dp,$$

în care V reprezintă volumul solventului conținînd 1 mol $ZnSO_4$ la presiunea osmotică p. Pila lucrînd reversibil, lucrul electric este riguros egal cu cel osmotic:

$$zFE = \int_{p_2}^{p_1} V dp \cdot \tag{27}$$

Dacă soluțiile sînt diluate și urmează legea gazelor, $pV = 2RT$ deoarece $ZnSO_4$ dă doi ioni care pot fi transportați de la o soluție la alta. Înlocuind pe V, rezultă

$$2EF = 2RT \int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{p} = 2RT \ln \frac{p_1}{p_2} \text{ sau } E = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_1}{p_2} . \quad (28)$$

După cum se știe, presiunile osmotice urmează legea gazelor aplicată la soluții, cu condiția ca în locul concentrațiilor stoechiometrice să se folosească activitățile respective; presiunile osmotice sînt exact proporționale cu activitățile a_1 și a_2 ale sulfatului de zinc în cele două soluții, astfel că

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} ,$$

relație analogă cu relația generală (26).

B. PILE CU GAZ

Prin pile cu gaz se înțeleg pilele în care cei doi electrozi sînt electrozi cu gaz; după felul electrozilor pilele cu gaz pot fi pile chimice propriu-zise, sau pile de concentrație (cu unul sau doi electroliți). Electrozii cu gaz cei mai importanți sînt: electrodul de hidrogen (descris în cap. VII), electrodul de oxigen și electrozii cu halogeni.

Electrodul de oxigen. Electrodul de oxigen este format dintr-o placă de platină platinată saturată cu oxigen, cufundată într-o soluție apoasă de electrolit; cu acest electrod se obține un potențial mai mult sau mai puțin definit, care este funcție de presiunea gazului și de natura electrolitului. Se poate considera că în platina platinată oxigenul este în echilibru cu ionii O^{2-} ai soluției. Conform ecuației generale a potențialului de electrod, pentru anioni, potențialul stabilit va fi

$$e = \text{const (I)} - \frac{RT}{2F} \ln a_{O^{2-}} . \quad (29)$$

Ionii O^{2-} sînt firește în echilibru cu ionii OH^-

$$O^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2OH^- \qquad \text{deci} \quad \frac{a^2_{OH^-}}{a_{O^{2-}}} = \text{const.}$$

Dacă se admite că activitatea apei este constantă, rezultă:

$$e = \text{const (II)} - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} .$$

Deoarece $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_{H_2O}$ (produsul ionic al apei),

$$e = \text{const (III)} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} . \quad (30)$$

Potențialul unui electrod de oxigen depinde deci de activitatea ionilor OH^- și H^+ a electrolitului; valorile constante I, II și III sînt funcție de presiunea oxigenului gazos.

Potențialul standard al electrodului de oxigen nu poate fi determinat cu ajutorul măsurătorilor de f.e.m., deoarece acest electrod nu

este reversibil (cum se va arăta mai departe); totuși, se poate determina valoarea sa pe cale indirectă. Problema constă în determinarea f.e.m. a lanțului

$$O_2\ (1\ At)\ |\ OH^-\ (a_{OH^-}=1)\ |\ H^+\ (a_{H^+}=1)\ |\ H_2\ (1\ At).$$

Forța electromotoare a acestei pile va fi

$$E = e_{O_2} - e_{H_2}$$

în care $e_{O_2} = \text{const (I)} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$ și $e_{H_2} = \text{const (II)} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$

de unde

$$E = \text{const (I)} - \text{const (II)} = \text{const.}$$

F.e.m. a pilei depinde numai de presiunea celor două gaze și este independentă de activitatea ionilor H^+ ai electrolitului. În majoritatea cazurilor electrozii de gaz sînt la presiune atmosferică; deci, se consideră pila hidrogen-oxigen pentru această presiune.

Reacția care decurge în pilă la trecerea unui curent de $2F$ este

$$H_2\ (1\ At) + 1/2\ O_2\ (1\ At) \rightleftarrows H_2O\ \text{lichid} \tag{31}$$

Variația energiei libere a acestui proces, după izotermă lui van't Hoff, este

$$\Delta G = -2EF = -RT \ln K + RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \tag{32}$$

unde K este constanta de echilibru, iar termenii p sînt presiunile arbitrare ale componentelor în pilă. Însă presiunea parțială a apei lichide (presiunea de vapori) rămîne constantă; pe de altă parte, presiunile oxigenului și hidrogenului gazos sînt egale cu unitatea. Ecuația (32) se reduce deci la

$$E^\circ = \frac{RT}{2F} \ln K' \tag{33}$$

în care

$$K' = \frac{p_{e_{H_2O}}}{p_{e_{H_2}} \cdot p_{e_{O_2}}^{1/2}}, \tag{34}$$

termenii p_e reprezentînd presiunile de echilibru, în atmosfere. Deoarece starea standard pentru apă este apa lichidă, activitatea apei lichide va fi egală cu unitatea; făcînd modificarea în relația (34) și înlocuind în relația (33) se obține

$$E^\circ = \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{p_{e_{H_2}} \cdot p_{e_{O_2}}^{1/2}}. \tag{35}$$

Forța electromotoare E° a fost calculată pe considerente termodinamice prin mai multe metode[1]); în toate cazurile se ajunge la valoarea 1,229 V la 25°C. Această valoare este aplicabilă la toate soluțiile de electroliți în apă.

Într-o soluție în care activitatea ionilor H^+ este $a_{H^+} = 1$, activitatea ionilor OH^- este egală cu 10^{-14}; potențialul standard al hidrogenului fiind zero, potențialul oxigenului va fi 1,229 V.

Mult timp această valoare a fost considerată ca potențialul standard al electrodului de oxigen, ceea ce nu este exact; în adevăr

$$e_{ox} = e^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} = e^\circ - 0{,}059 \lg a_{OH^-} \text{ la } 25^\circ C$$

sau

$$1{,}22 = e^\circ - 0{,}059 \lg 10^{-14}$$

de unde

$$e^\circ = 0{,}401 \text{ V la } 25^\circ C. \tag{36}$$

Nereversibilitatea electrodului de oxigen. Se observă experimental că potențialul electrodului de oxigen crește la început repede, apoi atinge o valoare care rămîne aproape constantă; această valoare este întotdeauna inferioară valorii determinate prin calcul și este de circa 1,14 V. Chiar dacă se folosesc electrozi de platină sau de iridiu cu suprafața lustruită nu se poate atinge potențialul teoretic de 1,229 V.

Din aceste motive, reversibilitatea electrodului de oxigen este nesigură; se consideră că electrodul de platină sau de iridiu este oxidat de atmosfera de oxigen și că oxizii formați fac electrodul ireversibil. (Dacă se lasă un anod de platină polarizat să stea mai mult timp în H_2SO_4, potențialul său scade repede și apoi se stabilește la circa 1,08 V; identitatea între acest potențial și acel al electrodului obișnuit de oxigen permite să se presupună că acesta din urmă cuprinde de asemenea un oxid).

Influența presiunii asupra electrodului de oxigen nu concordă cu datele teoretice și rezultatele fac să se presupună existența unui oxid pe electrodul metalic. Datorită formării acestor oxizi stabili, electrodul nu este probabil niciodată saturat cu oxigen gazos.

Prin încercările făcute, folosind ca electrolit sticla, porțelanul sau alcaliile topite pentru pila oxigen-hidrogen, la temperaturi cuprinse între 300 și 1 000°C, s-au obținut valori ale f.e.m. foarte apropiate de valorile calculate, deoarece în aceste condiții oxizii formați sînt nestabili.

---

[1]) S-a studiat disociația apei la temperaturi înalte și s-a calculat constanta de echilibru la 17°C cu izocora lui van't Hoff. Pornind de la această valoare s-au determinat presiunile de disociere ale oxigenului și hidrogenului în echilibru cu apa lichidă: ele sînt $3{,}438 \cdot 10^{-29}$ și $1{,}719 \cdot 10^{-29}$ At la 17°C. Aplicînd ecuația Gibbs-Helmholz, căldura de reacție fiind 136 800 cal, se obține pentru coeficientul de temperatură al pilei valoarea — 0,00085 V, de unde

$$E = 1{,}232 - 0{,}00085\ (\theta - 17).$$

Electrozi cu halogeni. Electrozii cu halogeni sînt formați, ca și ceilalți electrozi cu gaz, dintr-o placă de platină platinată sau de platină acoperită electrolitic cu negru de iridiu, introdusă în atmosferă de halogen și cufundată într-o soluție a unui acid sau a unei sări a halogenului care saturează placa. Acești electrozi au un potențial definit, care este funcție de activitatea halogenului liber și de activitatea ionilor de halogen ai electrolitului. Aceasta din urmă se poate exprima în funcție de presiune pentru clor și brom și în funcție de solubilități pentru iod.

Expresia generală a potențialului poate fi pusă sub forma

$$e = e^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{X^-},$$

în care a_{X^-} este activitatea ionilor de halogen și e° — potențialul standard.

Cu toate că electrozii cu halogeni sînt complet reversibili, potențialul lor este greu de determinat, deoarece clorul reacționînd cu electrodul, trebuie să se folosească o presiune parțială slabă; corecția pentru a aduce gazul la presiunea atmosferică poate fi determinată cu ecuația

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2}. \qquad (37)$$

În afară de aceasta apare reacția secundară

$$X_2 + H_2O \rightleftarrows HOX + H^+ + X^-$$

care este foarte energică pentru brom și clor; pentru a evita aceste erori se lucrează în soluții acide. Al treilea fel de erori se datoresc formării perhalogenurilor:

$$X_2 + X^- \rightleftarrows X_3^-$$

în cazul bromului și iodului, ceea ce aduce o pierdere în halogen și în ioni de halogen; corecțiile pentru aceste surse de erori se determină cu ajutorul constantei de echilibru.

Electrozii cu halogeni ar putea servi la determinarea ionilor de halogen, dar aceste măsurători sînt îngreunate de dificultăți experimentale și de numeroasele corecții necesare. De aceea, în acest caz se preferă utilizarea electrozilor de tipul al doilea: Ag | AgX| MX, care sînt reversibili în raport cu halogenul și ușor de utilizat.

S-au mai studiat experimental și alți electrozi cu gaz, ca de exemplu electrodul cu hidrogen sulfurat, cu cianogen, cu etilenă, cu azot, cu oxid de carbon, cu acetilenă și electrodul format dintr-un amestec de amoniac cu hidrogen; majoritatea acestor electrozi sînt nereversibili.

Pile de concentrație cu gaz. Ca și pilele cu electrozi solizi, pilele de concentrație cu gaz pot fi: cu un singur electrolit sau cu doi electroliți.

1. Fie de exemplu pila cu gaz

$$H_2\ (p_1)\ |\ \text{soluție cu ioni } H^+\ |\ H_2\ (p_2)$$

în care p_1 și p_2 sînt presiunile parțiale ale hidrogenului în cei doi electrozi. Activitățile celor doi electrozi sînt diferite și pila este analogă cu o pilă cu amalgam.

Prin trecerea unui curent de $2F$ prin această pilă, are loc transportul unui mol de hidrogen gazos de la presiunea p_1 la presiunea p_2. Notînd activitățile respective cu a_1 și a_2 se obține, ca și în cazul pilelor cu amalgam, următoarea expresie a f.e.m.:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}. \tag{38}$$

Dacă în limitele presiunilor utilizate gazul se comportă ca un gaz ideal, raportul activităților poate fi înlocuit prin raportul presiunilor; prin urmare

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2}. \tag{39}$$

Dacă una din presiuni rămîne constantă, iar cealaltă variază, ecuația (39) devine

$$E = \frac{RT}{2F} \ln p + \text{const} \tag{40}$$

în care p este presiunea variabilă. Reprezentarea grafică a f.e.m. a acestei pile în funcție de lg p trebuie să fie o dreaptă (fig. 60).

Verificarea ecuației prin măsurarea f.e.m. a pilei cu doi electrozi de hidrogen este dificilă, însă același rezultat poate fi obținut dacă electrodul cu presiune constantă este înlocuit cu alt electrod negazos, al cărui potențial nu variază cu variația presiunii gazului, cum ar fi exemplu pila

$$H_2\ (p)\ |\ HCl\ (0{,}1\ m)\ |\ Hg_2Cl_2\ |\ Hg$$

ale cărei determinări au fost înregistrate prin puncte în fig. 60. După cum se vede, pînă la 100 At funcția liniară este neschimbată. Abaterea pînă la 600 At poate fi explicată prin diferența proprietăților hidrogenului gazos față de gazele ideale; peste 600 At abaterea se datorește și influenței presiunii asupra electrodului de calomel, care nu mai poate fi neglijată.

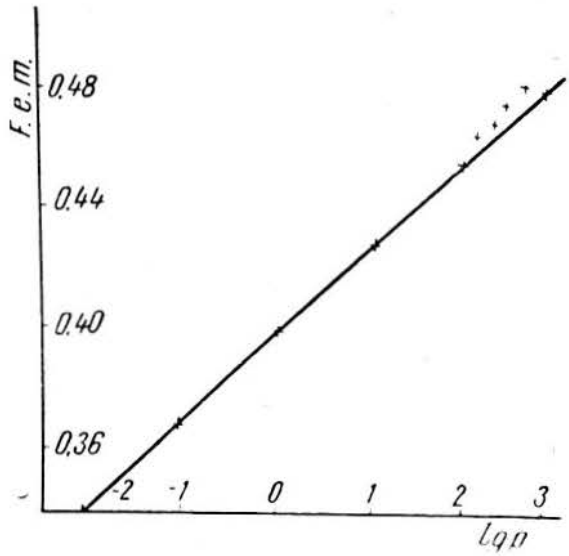


Fig. 60. Variația f.e.m. a unei pile cu gaz în funcție de presiune.

O pilă identică, cu un electrod la presiune constantă, se poate forma cu lanțul

$$Cl_2\ (p)\ |\ HCl\ (soluție)\ |\ Hg_2Cl_2\ |\ Hg.$$

La trecerea unui curent de $2F$, 1 mol clor trece în soluție; f.e.m. a pilei va fi asemănătoare, însă cu semn schimbat în raport de relația (40), deoarece este o pilă cu anioni:

$$E = \text{const} - \frac{RT}{2F} \ln p. \tag{41}$$

Ecuația (41) a fost verificată experimental cu rezultate foarte bune.

Dacă în locul pilei de concentrație cu hidrogen se folosește o pilă de concentrație cu oxigen

$$O_2\ (p_1)\ |\ soluție\ MOH\ |\ O_2\ (p_2)$$

reacția în pilă va fi

$$O_2 + 2H_2O + 4\mathfrak{e} \rightleftarrows 4OH^-$$

Pentru transportul unui mol oxigen de la un electrod la celălalt trebuie deci să treacă prin pilă $4F$. Forța electromotoare a pilei va fi deci

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

Dacă se admite că gazul se comportă în mod ideal, raportul activităților este egal cu raportul presiunilor și atunci

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_2}{p_1}. \tag{42}$$

Semnul f.e.m. este invers semnului pilei cu hidrogen, deoarece sarcinile ionilor sînt contrare.

2. Pilele de concentrație cu transport sînt asemănătoare pilelor de concentrație obișnuite; de exemplu, lanțurile

$$H_2\ (1\ At)\ |\ H_2SO_4\ (c_1)\ |\ H_2SO_4\ (c_2)\ |\ H_2\ (1\ At)$$
$$O_2\ (1\ At)\ |\ KOH\ (c_1)\ |\ KOH\ (c_2)\ |\ O_2\ (1\ At)$$
$$Cl_2\ (1\ At)\ |\ NaCl\ (c_1)\ |\ NaCl\ (c_2)\ |\ Cl_2\ (1\ At)$$

sînt identice cu pilele de concentrație cu transport obișnuite. F.e.m. a acestor pile este dată de relația generală (6) sau (10).

C. PILE DE OXIDO-REDUCERE

La definirea pilelor s-a arătat că procesele electrochimice care dau naștere energiei electrice sînt de fapt procese de oxidare și reducere care se petrec separat la fiecare din electrozi, unde are loc fie o acceptare, fie o cedare de electroni. Toate pilele pot fi deci considerate

ca sisteme de oxidare și reducere. Se atribuie totuși denumirea specială de *pile de oxido-reducere* acelor sisteme în care procesul de electrod afectează starea și sarcina ionilor din soluțiile electroliților care formează pila. În acest caz procesul la electrozi nu mai decurge deci pînă la faza finală care este descărcarea ionilor din soluție, ci se oprește la o fază intermediară de oxidare și de reducere a acestor ioni; în același timp echilibrul electrostatic este menținut prin descărcarea hidrogenului și oxigenului apei la cei doi electrozi, la fel ca în orice reacție de oxido-reducere. Materialul electrozilor nu se modifică și servește numai ca sursă sau receptor de electroni.

Fie, de exemplu, pila formată din lanțul

$$Pt \mid FeSO_4 \mid K_2SO_4 \mid KMnO_4 \mid Pt$$

unde K_2SO_4, ca electrolit indiferent, joacă rolul unei punți de sare.

Între cele două plăci de platină care formează electrozii se observă o diferență de potențial; dacă se închide circuitul exterior printr-un conductor metalic, pila va debita curent electric. Fenomenul se petrece ca și cînd la polul pozitiv s-ar degaja hidrogen și la polul negativ — oxigen. Se poate explica funcționarea acestei pile în modul următor: electrodul cufundat în soluția reducătoare de $FeSO_4$ este un acceptor de electroni; pe suprafața sa se găsește deci un surplus de electroni. Electrodul cufundat în soluția oxidantă de $KMnO_4$ este o sursă de electroni captați de soluția oxidantă. Cînd se închide circuitul exterior printr-un conductor metalic, datorită presiunilor electronice neegale la cei doi electrozi electronii de la polul negativ trec în circuit în timp ce la polul pozitiv se acumulează electroni. În același timp soluția reducătoare cedînd electroni electrodului de platină se oxidează, în timp ce soluția oxidantă de $KMnO_4$ primind electroni se reduce.

În timpul funcționării pilei, cele două soluții au suferit deci o schimbare de sarcini ale ionilor, respectiv o oxidare și o reducere, fără ca soluțiile să fie în contact.

Se poate deci considera o pilă de oxido-reducere reprezentată prin lanțul

$$Pt \mid \text{soluție reducătoare} \mid \text{soluție indiferentă} \mid \text{soluție oxidantă} \mid Pt$$

ca o pilă cu gaz, în care electrodul pozitiv se comportă ca un electrod încărcat cu hidrogen, iar electrodul negativ ca un electrod încărcat cu oxigen. Puterea reducătoare este cu atît mai mare, cu cît presiunea hidrogenului este mai mare și, invers, puterea oxidantă este cu atît mai intensă, cu cît presiunea oxigenului este mai ridicată.

Forța electromotoare a unei pile de oxido-reducere este funcție de puterea de reducere și de oxidare a componentelor pilei; s-ar putea deci folosi f.e.m. a acestor elemente pentru a face o clasificare a substanțelor oxidante și reducătoare în raport cu o substanță dată. Această clasificare este cu totul relativă, pentru că ea mai depinde de concentrațiile substanțelor reducătoare sau oxidante, precum și de reacția mediului.

Electrozi de oxido-reducere. Acești electrozi, clasificați la electrozii reversibili ca electrozi de tipul al patrulea, sînt formați, după cum s-a spus, dintr-un metal nobil, inatacabil, introdus într-o soluție oxido-reducătoare, în care acționează cu efect catalizator. Cel mai simplu sistem oxido-reducător este format dintr-o soluție care conține ionii aceluiași metal în două stări de valență deosebite, de exemplu:

$$Fe^{2+}/Fe^{3+},\ Sn^{2+}/Sn^{4+},\ Ce^{3+}/Ce^{4+}\ \text{etc.}$$

Într-un sistem conținînd simultan formele oxidată și redusă ale unui compus se produce un echilibru între cele două forme și între electroni.

Cînd se cufundă un metal într-o soluție conținînd ionii săi, el tinde să cedeze electroni pentru a trece în stare de ion, în timp ce ionii tind a fixa electroni pentru a trece în atomi.

În cazul oxidărilor și reducerilor se produce de asemenea un echilibru între atomi, ioni și electroni, și acest echilibru este caracterizat prin potențialul de electrod. Într-un mod cu totul analog, un electrod inatacabil (platină, aur etc.) introdus într-un sistem de oxido-reducere ia un potențial definit, care determină poziția sa de echilibru; mărimea potențialului depinde de raportul activităților celor două feluri de ioni din soluție[1]). Dacă sistemul are tendința de a oxida, el ia electroni de la platină, care se încarcă pozitiv; dacă, din contra, sistemul are putere reducătoare, el cedează electroni platinei, care se încarcă negativ. Potențialul de electrod este deci o măsură a puterii oxidante sau reducătoare.

Fie, de exemplu, un electrod de platină cufundat într-o soluție pură de $Hg_2(ClO_4)_2$; în acest caz se manifestă tendința ionilor Hg_2^{2+} de a trece în ioni bivalenți Hg^{2+}; soluția va ceda deci electroni platinei, care se încarcă negativ față de soluție. Ca urmare a stratului dublu electric format, se stabilește repede un echilibru cu apariția unui salt de potențial definit. Invers, dacă în soluție se găsesc numai ioni Hg^{2+}, datorită tendinței acestora de a trece în ioni Hg_2^{2+}, soluția va lua electroni de la platină, care se va încărca pozitiv. Cînd ambele feluri de ioni sînt prezenți, procesul predominant depinde de raportul activităților, adică se va forma un salt de potențial pozitiv sau negativ care poate fi definit conform egalității cunoscute (cap. VII):

$$e = \psi_{\text{metal}} - \psi_{\text{soluție}}\ .$$

Sistemele de oxido-reducere sînt cunoscute sub numele de *sisteme redox;* în consecință, electrozii și potențialele respective ale acestor sisteme sînt denumite *electrozi redox* și *potențiale redox.*

Potențialul de oxido-reducere. 1. Se propune să se determine expresia potențialului de oxido-reducere pornind de la sistemul simplu

[1]) Cu toate că fiecare proces electrochimic este în definitiv o oxidare sau reducere, electrozilor de acest fel li s-a adăugat numele de „electrozi de oxido-reducere", din aceleași considerente ca și pentru pilele de oxido-reducere.

Fe^{2+}/Fe^{3+}. Se asociază electrodul Pt | Fe^{2+}/Fe^{3+} cu electrodul normal de hidrogen, adică se formează pila[1])

$$Pt \mid Fe^{2+}/Fe^{3+} \mid H^+ (a_{H^+} = 1) \mid H_2 \, (1 \text{ At}).$$

Reacțiile care decurg la electrozi sînt respectiv

$$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + \varepsilon \tag{a}$$

și

$$H^+ + \varepsilon \rightleftarrows 1/2\, H_2 \tag{b}$$

La trecerea unui curent de $1F$, reacția totală în pilă va fi

$$Fe^{3+} + 1/2\, H_2 \rightleftarrows Fe^{2+} + H^+ \tag{c}$$

Variația energiei libere a acestui sistem, după izoterma de reacție, este

$$Fe = RT \ln K - RT \ln \frac{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{H^+}}{a_{Fe^{3+}} \cdot a_{H_2}^{1/2}}.$$

Deoarece prin convenție activitățile a_{H^+} și a_{H_2} sînt egale cu unitatea, rezultă

$$e = \frac{RT}{F} \ln K - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}. \tag{43}$$

Cînd activitățile $a_{Fe^{2+}}$ și $a_{Fe^{3+}}$ sînt egale între ele sau cînd activitatea ambelor stări este egală cu unitatea,

$$e = \frac{RT}{F} \ln K = e^\circ,$$

în care e° este *potențialul standard* (normal) al sistemului de oxido-reducere; înlocuind în relația (43) și inversînd logaritmul se obține

$$e = e^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}. \tag{44}$$

Generalizînd ecuația (44) se poate scrie

$$e = e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \tag{45}$$

în care a_{ox} și a_{red} reprezintă activitățile stării oxidate și stării reduse în sistem, iar z — diferența de sarcini[2]) între ionul în stare oxidată și în stare redusă.

Ecuația (45) este valabilă pentru toate sistemele redox conținînd un ion în două stări de valență diferite; exactitatea acestei relații, nu-

[1]) Potențialele de oxido-reducere, ca și celelalte tipuri de potențiale de electrod, studiate în cap. VII, se exprimă de obicei în raport cu potențialul electrodului normal de hidrogen, astfel că pentru sistemul: $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + \varepsilon$, f.e.m. a pilei reprezintă chiar potențialul de electrod.

[2]) Mai exact, numărul de electroni care intervin în reacția de oxido-reducere.

mită frecvent *ecuația lui Peter*, a fost verificată experimental cu foarte bune rezultate[1]).

În multe cazuri este greu să se determine activitățile constituenților; de aceea, raportul activităților se înlocuiește prin raportul concentrațiilor. În acest caz e° reprezintă un potențial normal *aparent* e_a°. Dacă se notează cu f_{red} și f_{ox} coeficienții de activitate ai celor două stări reduse și oxidate, chiar din definiția activității $a = f\,c$ rezultă că potențialul normal aparent e_a° și potențialul normal real e° sînt legate prin relația

$$e_a^\circ = e^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{red}}{f_{ox}} . \tag{47}$$

După cum s-a arătat la determinarea potențialelor standard, e° poate fi determinat în anumite cazuri plecînd de la e_a°

Curba din fig. 61 reprezintă variațiile potențialului de oxido-reducere e, în funcție de procentul formei reduse $\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]+[Fe^{3+}]}$ pentru un amestec fero-feric cu pH = 1, la 17°C.

Curba prezintă un punct de inflexiune corespunzînd potențialului normal aparent e_a° pentru $\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]+[Fe^{3+}]} = 0{,}5$.

---

[1] La aceeași relație se poate ajunge pe cale cinetică; dacă se aplică legea maselor relației totale (c) din pilă, rezultă

$$\frac{a_{Fe^{3+}} \cdot a_{H_2}^{1/2}}{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{H^+}} = K .$$

Deoarece din reacție rezultă hidrogen gazos, electrodul poate fi considerat ca un electrod de hidrogen reversibil, conform relației (b), a cărui expresie se poate scrie

$$e_H = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}} . \tag{46}$$

Introducînd în relația (46) valoarea lui $a_{H_2}^{1/2}$ dedusă din expresia lui K, rezultă

$$e_H = -\frac{RT}{F} \ln \left(K \cdot \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \right)$$

sau

$$e_H = -\frac{RT}{F} \ln K - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} = e^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$$

sau

$$e_H = e^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

sau generalizînd

$$e = e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}},$$

relație identică cu (45).

Ecuația (45) este aplicabilă, cum s-a spus, sistemelor redox formate din ionii aceluiași metal la două stări de valență diferite și pentru cazul cînd tot hidrogenul primit de forma oxidată este ionizat în stare redusă.

2. Fie sistemul general de oxido-reducere

$$lA + mB + nC\ldots + z\varepsilon \rightleftarrows rX + sY + tZ + \ldots$$

Luînd în considerare variația energiei libere și constanta de echilibru și aplicînd izoterma de reacție ca în cazul precedent se ajunge la expresia generală

$$e = e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^l \cdot a_B^m \cdot a_C^n \ldots}{a_X^r \cdot a_Y^s \cdot a_Z^t \ldots} \qquad (48)$$

care permite determinarea potențialului de oxido-reducere al celor mai variate sisteme redox cu cationi, cu anioni sau cu cationi și anioni, ca de exemplu:

a) Sistemul conținînd numai anioni

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + \varepsilon \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Potențialul de oxido-reducere al sistemului va fi

$$e = e^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{[Fe(CN)_6]^{3-}}}{a_{[Fe(CN)_6]^{4-}}}$$

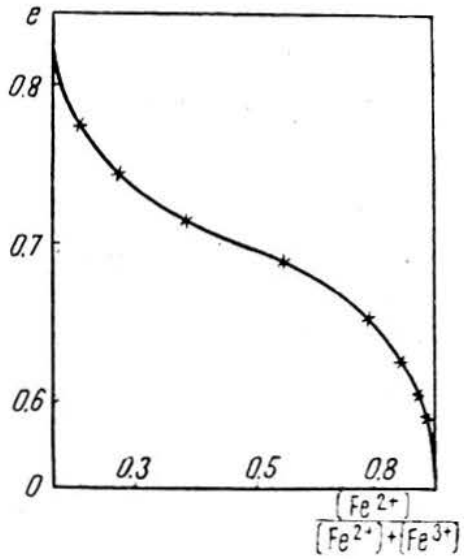


Fig. 61. Curba variației potențialului redox al sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} la $pH = 1$.

b) În alte cazuri, reacția se petrece între anionii și cationii aceluiași metal; în aceste sisteme echilibrul și ecuația potențialului de electrod depind de concentrația ionilor H^+.

Astfel este sistemul redox cunoscut

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\varepsilon \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O,$$

al cărui potențial de oxido-reducere va fi conform relației (48)

$$e = e^\circ + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}},$$

presupunînd activitatea apei egală cu unitatea, dacă soluția este destul de diluată.

c) Sisteme oxido-reducătoare în care intră și componente solide, ca de exemplu

$$MnO_2 \text{ (solid)} + 4H^+ + 2\varepsilon \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$

Potențialul redox al sistemului va fi

$$e = e^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^4_{H^+}}{a_{Mn^{2+}}},$$

deoarece în concordanță cu convenția asupra stărilor standard, activitatea MnO_2 solid este egală cu unitatea.

d) Să considerăm echilibrul în cazul unui electrod de peroxid de plumb, care este una din reacțiile ce au loc în acumulatorul de plumb; importanța sa este mărită prin faptul că la reacție participă două substanțe solide: $PbSO_4$ și PbO_2. Reacția de echilibru este

$$PbO_2 \text{ (solid)} + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2\varepsilon \rightleftarrows PbSO_4 \text{ (solid)} + 2H_2O$$

de unde potențialul redox al sistemului va fi

$$e = e^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a^4_{H^+} \cdot a_{SO_4^{2-}}$$

deoarece activitățile $PbSO_4$ și PbO_2 sînt egale cu unitatea; potențialul redox depinde deci de activitatea ionilor H^+ la puterea a patra, precum și de a ionilor SO_4^{2-}.

3. Formele oxidată și redusă nu sînt disociate. În acest caz, potențialul de oxido-reducere poate fi calculat pornind de la relația generală

$$\text{Forma oxidată} + zH_2 \rightleftarrows \text{Forma redusă}$$

Aplicînd acestui echilibru legea acțiunii maselor, se obține

$$[H_2]^z = K \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}. \tag{49}$$

Potențialul de oxido-reducere al unui sistem fiind identic cu potențialul electrodului de hidrogen, introducînd pe $[H_2]$ în expresia electrodului de hidrogen

$$e = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H_2]^{1/2}}$$

se obține

$$e = e^\circ + \frac{RT}{2zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \tag{50}$$

ceea ce arată că în acest caz potențialul este funcție de concentrația ionilor H^+ ai soluției.

Curbele din fig. 62 arată variația potențialului redox pentru diferite concentrații oxido-reducătoare, în funcție de *p*H-ul soluției.

Potențialul redox al sistemelor organice. Cele mai multe oxidări și reduceri ale substanțelor organice se petrec ireversibil și deci nu pot fi studiate termodinamic; totuși, există numeroase sisteme organice perfect reversibile. Unul din cele mai importante sisteme organice

redox este sistemul chinonă-hidrochinonă, al cărui echilibru în mediu acid este dat de relația

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows C_6H_4(OH)_2$$

sau prescurtat

$$Q + 2H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows H_2Q$$

unde Q este forma oxidată, chinona, și H_2Q forma redusă, hidrochinona. Potențialul redox al sistemului este dat de expresia

$$e = e^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q \cdot a_{H^+}^2}{a_{H_2Q}}$$

sau, mai bine,

$$e = e^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q}{a_{H_2Q}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot \tag{51}$$

În multe cazuri, cînd activitatea ionilor H^+ este constantă, se introduce acest termen în valoarea potențialului standard; în acest caz ecuația (51) devine

$$e = e_i^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q}{a_{H_2Q}},$$

în care e_i° este potențialul standard la un *p*H determinat.

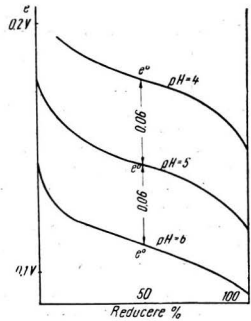


Fig. 62. Variația potențialelor redox în funcție de *p*H-ul soluției.

Exponentul *r*H. La determinarea expresiei potențialului de oxido-reducere s-a arătat că un electrod inatacabil, cufundat într-un mediu de oxido-reducere, se comportă ca un electrod de hidrogen, deoarece din reacție se dezvoltă hidrogen gazos; activitatea hidrogenului molecular în lichid este subordonată echilibrului sistemului și *p*H-ului soluției.

Potențialul electrodului de oxido-reducere, sinonim cu potențialul electrodului de hidrogen, se poate scrie, conform relației (46), astfel:

$$e_H = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}}$$

sau

$$e_H = -\frac{RT}{F} \ln a_{H_2}^{1/2} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \tag{52}$$

Înlocuind pe *R* și *F* cu valorile lor și trecînd la logaritmi zecimali se obține

$$e_H = 0{,}0001983\ T \ln a_{H^+} - \frac{0{,}0001983\ T}{2} \ln a_{H_2}. \tag{53}$$

Prin definiție $-\ln a_{H^+} = pH$; prin analogie, Clark a notat $-\ln a_{H_2} = rH$. Exponentul rH exprimă, prin urmare, *logaritmul cu semn schimbat al concentrației (activității) hidrogenului dezvoltat în reacția de oxido-reducere;* concentrația hidrogenului determină presiunea acestuia și este exprimată în atmosfere.

Înlocuind în relația (53) rezultă

$$e_H = -0{,}0001983\ T\ pH + \frac{0{,}0001983\ T}{2} rH. \qquad (54)$$

La temperatura standard de 25°C rămîne

$$e_H = -0{,}059\ pH + 0{,}0295\ rH \qquad (25°). \qquad (55)$$

Presiunea hidrogenului într-un astfel de electrod este extrem de slabă; ea oscilează în sistemele reducătoare între 1 și 10^{-28} At. Într-un electrod de hidrogen în care hidrogenul molecular are o activitate egală cu unitatea, $rH = 0$. Valoarea rH este cu atît mai mică, cu cît presiunea hidrogenului este mai mare.

Determinarea potențialului de oxido-reducere a unui sistem va permite deci, conform ecuațiilor (54) și (55), să se determine activitatea hidrogenului molecular al mediului; pentru a avea valori comparabile ale sistemelor redox, se raportează aceste valori la potențialele normale de oxido-reducere.

Determinarea potențialului standard e°. Cunoașterea potențialului standard și a compoziției unui amestec oxido-reducător poate defini complet proprietatea oxidantă sau reducătoare a acestui amestec în raport cu un alt amestec în echilibru electrochimic și căruia i se cunoaște de asemenea potențialul standard. Din punct de vedere chimic este deci extrem de important de a putea determina potențialul standard de oxido-reducere.

Există mai multe metode care permit determinarea acestui potențial cu o exactitate suficientă pentru practică.

Metoda amestecurilor. Metoda cea mai exactă constă în a prepara sub gaz inert (N_2 sau CO_2) o soluție conținînd cele două forme, oxidată și redusă, în proporții cunoscute și a măsura apoi potențialul e_H al unui electrod de platină sau aur cufundat în această soluție, în raport cu un electrod de referință cunoscut. Introducînd valoarea e_H în ecuația (45) se deduce valoarea e°.

Dacă se consideră, de exemplu, cazul sistemului fero-feric, potențialul de oxido-reducere e_H va fi dat, cum s-a arătat, de relația

$$e_H = e^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}.$$

Exactitatea acestei ecuații a fost verificată pentru soluțiile de clorură ferică și clorură feroasă, chiar înlocuind activitățile cu concentrațiile. Dacă se construiește curba care reprezintă variațiile potențialului de oxido-reducere e_H, în funcție de procentul formei reduse,

adică de raportul $\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]+[Fe^{3+}]}$, se obține o curbă care are un punct de inflexiune a cărui ordonată corespunde potențialului normal e°.

Toate sistemele oxido-reducătoare, de același tip de valență, dau curbe asemănătoare ale variației de potențial, dar care sînt decalate cu o valoare legată de potențialul standard al sistemului.

În cazul unui sistem nedisociat, al cărui potențial de oxido-reducere este legat și de *p*H-ul soluției, curbele ce reprezintă variația lui e_H pentru diferite valori ale pH-ului constituie o familie de curbe, care sînt superpozabile prin simplă translație cu 0,06 V pentru o variație a *p*H-ului egală cu unitatea (fig. 62).

Ținînd seamă de numeroasele aproximații ale metodei, concordanța cu teoria a acestei metode este bună; punctul de inflexiune al curbelor obținute prin această metodă dă valoarea *potențialului standard aparent*. Potențialul real va fi obținut dacă se va ține seamă în determinări de activități și nu de concentrații, adică luînd în considerare expresia generală

$$e_H = e^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

care, introducînd coeficienții de activitate conform relației $a = fc$, se mai poate scrie

$$e_H = e^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{ox}}{f_{red}}. \qquad (56)$$

Această relație se poate rezolva cu ajutorul legii limită Debye-Hückel [ecuația (97) cap. IV]:

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{\mu}.$$

În măsurătorile de potențial trebuie neapărat să se îndepărteze toate sursele de erori, prin îndepărtarea potențialelor de difuziune, utilizarea de săruri complet disociate ca, de exemplu, percloratii, evitarea hidrolizei sau efectuarea corecției respective și, în fine, o extrapolare pentru a evita corecțiile între concentrație și activitate.

Metoda constantelor de echilibru. Fie, de exemplu, pila ipotetică fără potențial de contact lichid

$$Ag \mid Ag^+ \mid Fe^{2+}/Fe^{3+} \mid Pt$$

La debitarea unui faraday reacția în pilă este

$$Ag + Fe^{3+} = Ag^+ + Fe^{2+}$$

F.e.m. standard E° a acestei pile, în cazul cînd activitățile tuturor componentelor sînt egale cu unitatea, va fi

$$E^{\circ} = \frac{RT}{F} \ln K = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{Ag^+} \cdot a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \right]_{ech} \qquad (57)$$

unde activitățile corespund stării de echilibru.

Pe de altă parte, f.e.m. este egală cu diferența potențialelor standard

$$E^{\circ} = e^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} - e^{\circ}_{Ag} \quad (58)$$

Din relațiile (57) și (58) se poate determina $e^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}$, dacă s-ar cunoaște K, deoarece potențialul standard al argintului este cunoscut.

Metoda titrimetrică. Această metodă permite să se determine potențialul standard e° prin titrarea uneia din componentele sistemului cu un reactiv convenabil ales. S-a văzut din cele spuse mai înainte că potențialul de oxido-reducere depinde de proporția formei oxidate și a formei reduse în amestecul redox; dacă se pornește, de exemplu, de la forma oxidată, prin adăugarea unui reducător se face să varieze la fiecare adăugare de reactiv raportul $\frac{[Ox]}{[Red]}$ și, prin urmare, și potențialul sistemului.

Curba potențialului în cursul titrării prezintă un punct de inflexiune, a cărui poziție dă potențialul standard e° al sistemului.

Dacă se consideră activitățile egale cu concentrațiile și se notează cu c_0 concentrația inițială a formei oxidate și cu x concentrația agentului titrant reducător, rezultă

$$[Red] = x$$

$$[Ox\ ] = c_0 - x$$

de unde

$$e_H = e^{\circ}_1 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} = e^{\circ}_1 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_0 - x}{x} \quad (59)$$

și notînd proporția formei reduse cu $\alpha_r = x/c_0$ se obține

$$e_H = e^{\circ}_1 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1 - \alpha_r}{\alpha_r} \quad (60)$$

ceea ce demonstrează că punctul de inflexiune al curbei de titrare corespunde la un amestec în părți egale de formă oxidată și formă redusă.

Determinarea punctului de inflexiune permite deci obținerea potențialului normal aparent de oxido-reducere. La un rezultat analog se ajunge pornind de la forma redusă, care este titrată cu un oxidant.

Metoda aceasta este mai puțin sigură decît metoda amestecurilor, însă poate fi aplicată într-un număr mai mare de cazuri.

Titrările sistemelor de oxido-reducere se fac în mod practic în soluții tamponate și în prezența unui curent de gaz inert; ca agent reducător se întrebuințează hidrosulfitul de sodiu sau clorura titanoasă, iar ca oxidanți, fericianura de potasiu și apa de clor. Titrarea este cu atît mai netă, cu cît potențialele standard ale sistemului de titrat și al reactivului de titrare sînt mai diferite. În acest caz, reactivul reduce sau oxidează sistemul practic complet, fără a fi nevoie să se adauge un exces de reactiv.

Metoda colorimetrică. Numeroase substanțe organice, în afară de modificarea culorii în funcție de *pH*-ul soluției, prezintă un al doilea

viraj corespunzător la transformarea formei oxidate în forma redusă, leucobaza, care este în general incoloră.

Deoarece această transformare are loc pentru presiuni de hidrogen *r*H diferite, prin analogie cu metoda colorimetrică de determinare a exponentului *p*H, este posibil să se stabilească o scară de indicatori pentru exponentul *r*H, care ar permite să se evalueze aproximativ exponentul *r*H al unui mediu redox.

Potențialele standard de oxido-reducere. Tabela 47 cuprinde potențialele standard ale celor mai importante și mai utilizate sisteme redox; aceste valori sînt calculate în raport cu potențialul standard al electrodului de hidrogen. Semnul potențialului este luat în concordanță cu convențiile admise.

Potențialele arătate în tabela 47 pot fi considerate ca potențiale de oxidare, deoarece ele reprezintă măsura capacității de oxidare a acestor sisteme. Potențialele pentru reacțiile contrare vor fi potențiale de reducere și vor avea semne negative.

Tabela 47

Potențialele standard de oxido-reducere

Electrodul	Condiții	Temperatura °C	Potențialul V
Co^{3+}, Co^{2+}	H_2SO_4, 1n	25	+ 1,82
Pb^{4+}, Pb^{2+}	$Pb^{4+} + 2\varepsilon \rightarrow Pb^{2+}$	25	+ 1,75
$PbSO_4$ (solid), PbO_2 (solid), SO_4^{2-}	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2\varepsilon \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	25	+ 1,685
Mn^{4+}, Mn^{3+}	H_2SO_4, 15 n	12	+ 1,642
Mn^{4+}, Mn^{2+}	H_2SO_4, 15 n	12	+ 1,577
Ce^{4+}, Ce^{3+}	Nitrat în acid azotic	25	+ 1,61
Mn^{2+}, MnO_4^- H	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\varepsilon \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	25	+ 1,52
Mn^{3+}, Mn^{2+}	H_2SO_4, 15 n	12	+ 1,511
Tl^{3+}, Tl^+	Sulfat în acid sulfuric	25	+ 1,22
Hg^{2+}, Hg_2^{2+}	$2\,Hg^{2+} + 2\varepsilon \rightarrow Hg_2^{2+}$	25	+ 0,906
Fe^{3+}, Fe^{2+}	Mediu slab acid	25	+ 0,783
MnO_4^-, MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + \varepsilon \rightarrow MnO_4^{2-}$	25	+ 0,54
$Fe(CN)_6^{3-}$ $Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-} + \varepsilon \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	25	+ 0,356
Cr^{3+}, Cr^{2+}	HCl, 0,1 n	25	+ 0,41
Sn^{4+}, Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2\varepsilon \rightarrow Sn^{2+}$	25	+ 0,15
Cu^{2+}, Cu^+	$Cu^{2+} + \varepsilon \rightarrow Cu^+$	25	+ 0,16
Ti^{4+}, Ti^{2+}	H_2SO_4, 4 n	25	+ 0,06
JO_3^-, J_2	HJO_3 saturat cu iod	25	+ 1,177
BrO_3^-, Br_2	$HBrO_3$ saturat cu brom	25	+ 1,477
ClO_3^-, Cl_2	$HClO_3 + H_2SO_4$, 0,5 n	25	+ 1,530

Dacă se cunoaşte potenţialul standard al unui sistem, cu ajutorul relaţiei (55) se poate determina potenţialul redox al oricărui amestec al acelui sistem. Pentru un calcul aproximativ se pot utiliza concentraţiile în locul activităţilor, bineînţeles în cazul soluţiilor mai diluate.

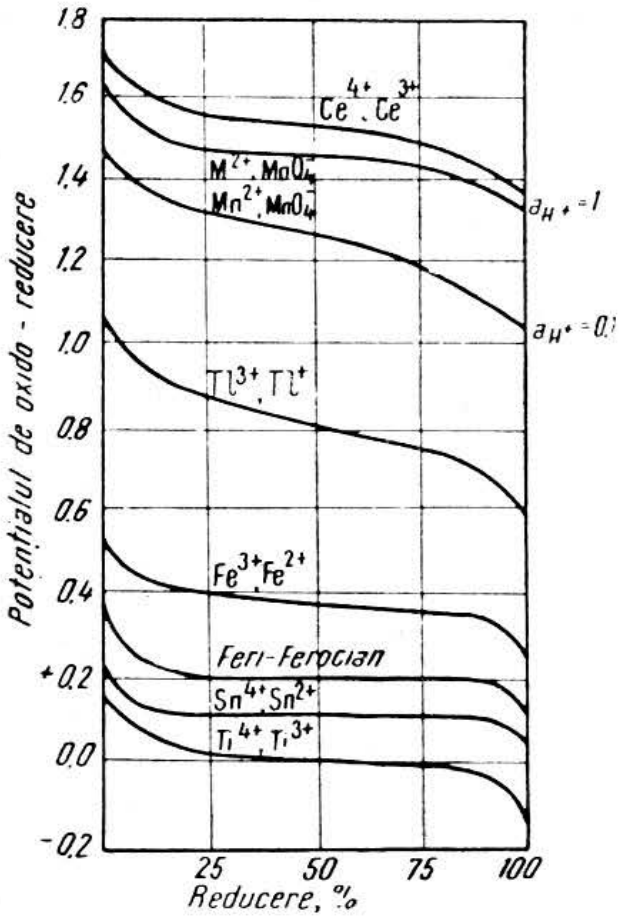


Fig. 63. Dependenţa potenţialului redox de conţinutul formei oxidate la diferite sisteme de oxido-reducere.

În fig. 63 se dau cîteva curbe care arată pentru diferite sisteme dependenţa potenţialului redox de conţinutul formei oxidate a substanţei; după cum se vede, aceste curbe sînt analoge curbei de titrare reprezentate în fig. 61.

Se vede influenţa concentraţiei ionului H^+, în cazul MnO_4^-/Mn^{2+}, asupra curbei potenţialului. Potenţialele cresc cu creşterea formei oxidate, cum se poate deduce de altfel şi din relaţia (45).

Cînd cantităţile de substanţă în formă oxidată şi în formă redusă sînt apropiate ca ordin de mărime, variaţia potenţialului este foarte lentă; aceasta se explică prin faptul că creşterea sau micşorarea cantităţilor celor două forme duce numai la variaţia slabă a potenţialului; de exemplu, în cazul cînd cantitatea formei oxidate variază cu 1%, de la 49% la 50%, variaţia potenţialului, conform relaţiei

$$e = e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]},$$

este de 0,0059/z V. Aceste soluţii se numesc *echilibrate;* termenul „echilibrat" este echivalent cu termenul „tamponat", utilizat la studiul potenţialelor electrodului de hidrogen. Dacă la această soluţie se vor adăuga deci cantităţi însemnate de substanţă oxidantă sau reducătoare, variaţia potenţialului nu va fi apreciabilă. Cînd sistemul constă exclusiv din forma redusă, ceea ce corespunde cu ramura finală din dreapta, potenţialul variază din nou foarte brusc şi cu salturi mari, deoarece conform relaţiei (45) o variaţie mică a cantităţii de substanţă aduce în acest caz o variaţie mare de potenţial.

CAPITOLUL IX

APLICAŢII ALE DETERMINĂRILOR ELECTROMETRICE

A. DETERMINĂRI IN CHIMIA TEORETICĂ

Posibilităţile de aplicare a măsurătorilor potenţiometrice în diferitele domenii ale chimiei sînt extrem de numeroase; în domeniul chimiei teoretice, dar mai ales în chimia analitică, cele mai bune rezultate în rezolvarea multor probleme se obţin pe baza măsurătorilor de forţă electromotoare. În cele ce urmează se expun, pe scurt, cele mai importante aplicaţii ale măsurătorilor de forţe electromotoare, în cele mai variate domenii ale chimiei teoretice şi analitice.

Determinarea activităţii soluţiilor. Se ştie că determinarea energiei libere a unei soluţii permite să se determine activitatea medie a electrolitului dizolvat, reprezentată prin $a_\pm$. Să determinăm, de exemplu, activitatea acidului clorhidric. Se consideră o pilă al cărei electrolit este o soluţie de HCl, de exemplu

$$H_2\ (1\ At)\ |\ HCl\ (soluţie)\ |\ MCl\ |\ M,$$

în care M este un metal care formează cu clorul o clorură insolubilă, de exemplu argint sau mercur. Fie E şi E' forţele electromotoare ale acestei pile pentru molalităţile m şi m' ale acidului clorhidric, adică

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_+ \quad \frac{RT}{F} \ln a_- = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln (a_+ \cdot a_-).$$

În conformitate cu definiţia activităţii medii a ionilor

$$a_\pm = (a_+ \cdot a_-)^{1/2}.$$

Prin urmare

$$E = E^\circ + \frac{2RT}{F} \ln a_\pm.$$

Pentru pila în care molalitatea HCl este m', f.e.m. va fi

$$E' = E^\circ + \frac{2RT}{F} \ln a'_\pm.$$

Dacă se leagă cele două pile în una singură, se formează pila de concentraţie fără transport

$$H_2(1\ At)\ |\ HCl\ (m)\ |\ MCl\ (solid)\ |\ M\ |\ MCl\ (solid)\ |\ HCl\ (m')\ |\ H_2\ (1\ At).$$

Variația energiei libere care rezultă este $(E' - E)F$, de unde f.e.m. a pilei va fi

$$E' - E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a'_{\pm}}{a_{\pm}}, \tag{1}$$

în care $a'_{\pm}$ și $a_{\pm}$ sînt activitățile HCl în cele două soluții de molalitate m' și m. Cînd pila funcționează, prin trecerea unui curent de 1 F, atunci 1 mol HCl din soluția de molalitate m' se deplasează în cea de molalitate m.

Dacă activitatea $a' = 1$, atunci $E' = E^\circ$ și relația (1) devine

$$E^\circ - E = - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm} \tag{2}$$

sau, pentru temperatura de 25°C,

$$E^\circ - E = -0{,}1183 \lg a_{\pm}. \tag{3}$$

Dacă se adaugă ambilor membri valoarea 0,1183 lg m, se obține

$$E^\circ - (E - 0{,}1183 \lg m) = -0{,}1183 \lg \frac{a_{\pm}}{m} = -0{,}1183 \lg \gamma.$$

Pentru a evalua pe E° se folosește faptul că la diluție infinită $m = 0$ și coeficientul mediu de activitate γ este egal cu unitatea. Atunci

$$E^\circ = E - 0{,}1183 \lg m. \tag{4}$$

Determinînd pe E° din relația (4) și pe E prin măsurarea directă, introducînd valorile obținute în (3) se găsește activitatea medie a HCl la molalitatea m.

Reprezentînd expresia (4) în ordonată și concentrația (în general $\sqrt{m}$) în abscisă, curba obținută, extrapolată pentru $m = 0$, dă o valoare limită a ordonatei egală cu E°. În multe cazuri se pot găsi pentru E° valori satisfăcătoare; determinările trebuie efectuate cu multă atenție, deoarece comportă măsurători potențiometrice cu soluții foarte diluate.

Cunoașterea activității soluțiilor de HCl este foarte importantă, deoarece măsurătorile electrochimice asupra acestui electrolit sînt folosite ca valori de referință. Folosind pila

$$H_2(1\ At) \mid HCl\ (m)\ \ AgCl \mid Ag \quad la\ 25°C,$$

se găsește $E^\circ = -0{,}3221$ V (după convenție, electrodul negativ este hidrogenul).

Folosind măsurători de f.e.m. a unor pile similare, cu HCl la molalități diferite, se poate calcula valoarea coeficientului de activitate pentru diferite concentrații.

Coeficienții de activitate ai clorurilor alcaline pot fi determinați cu ajutorul pilei

$$Ag \mid AgCl \mid MCl\ (m') \parallel M\text{-}Hg \mid MCl\ (m) \mid AgCl \mid Ag$$

adică folosind pila cu amalgam.

Pentru determinarea activității hidroxizilor alcalini se folosesc pilele

$$Hg \mid HgO\ (solid) \mid MOH\ (m') \mid M\text{-}Hg \mid MOH\ (m) \mid HgO\ (solid) \mid Hg$$

și

$$H_2 \mid MOH\ (m') \mid M\text{-}Hg \mid MOH\ (m) \mid H_2$$

Determinări analoge au fost făcute și pentru acidul sulfuric.

În general, curbele $f = \varphi\ (m)$ prezintă un minim în domeniul concentrațiilor mari.

Determinarea coeficienților de activitate ai amestecurilor. Fie, de exemplu, o soluție conținînd un amestec de HCl și KCl. Coeficienții de activitate ai HCl în acest amestec se determină cu ajutorul pilelor

$$H_2\ (1\ At) \mid [HCl\ (m) + KCl\ (m')] \mid MCl\ (solid) \mid M$$

și

$$H_2\ (1At) \mid HCl\ (m) \mid MCl\ (solid) \mid M$$

Se construiește pila fără transport și fără contact lichid

$$H_2\ (1\ At) \mid HCl\ (m) + KCl\ (m') \mid MCl \mid M \mid MCl \mid HCl\ (m) \mid H_2\ (1\ At)$$

După cum s-a arătat, forța electromotoare a acestei pile este

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a'_{\pm}}{a_{\pm}}$$

în care $a'_{\pm}$ și $a_{\pm}$ sînt activitățile medii ale celor două soluții. Însă

$$a'_{\pm} = (a'_{H^+} \cdot a'_{Cl^-})^{1/2} \text{ și } a_{\pm} = (a_{H^+} \cdot a_{Cl^-})^{1/2}$$

Deci

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \left[\frac{a'_{H^+} \cdot a'_{Cl^-}}{a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}}\right]^{1/2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H^+} \cdot a'_{Cl^-}}{a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}} \qquad (5)$$

și ținînd seamă de concentrațiile în soluția salină:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(sol)} \cdot a_{Cl^-(m+m')}}{a_{H^+(m)} \cdot a_{Cl^-(m)}}$$

$a_{H^+\ (sol)}$ este activitatea ionilor H^+ în soluția salină.

Produsul de activitate al acidului clorhidric singur, la diluția m, adică $a_{H^+(m)} \cdot a_{Cl^-(m)}$ este determinat prin metoda descrisă mai sus. Produsul de activitate în soluția salină poate fi deci calculat folosind ca punct de plecare determinarea lui E.

Coeficientul mediu de activitate al acidului va fi dat atunci prin relația

$$\gamma_{\pm} = \left[\frac{a_{H^+(sol)}}{m} \cdot \frac{a_{Cl^-(m+m')}}{m+m'}\right]^{1/2}. \qquad (6)$$

În tabela 48 se dau coeficienții de activitate ai acidului clorhidric la concentrația 0,1 n, în soluții de diferite cloruri alcaline.

Tabela 48

Coeficienții de activitate ai HCl 0,1 n în diferite soluții de cloruri alcaline

Tăria ionică totală	HCl pur	în adaos cu		
		LiCl	NaCl	KCl
0,1	0,824	0,824	0,824	0,824
0,5	0,775	0,794	0,763	0,754
1,0	0,817	0,846	0,788	0,760
2,0	1,016	1,093	0,950	0,847
3,0	1,343	1,489	1,195	0,978

Cu ajutorul pilelor de același tip s-au determinat coeficienții de activitate ai hidroxizilor alcalini în soluții de halogenuri alcaline, ai acidului sulfuric în soluții de sulfați și ai acizilor halogenați în soluții de halogenuri.

Determinarea activității individuale a ionilor. Fie soluția unui electrolit MA și se presupune că trebuie să se determine activitatea individuală a ionilor M^+.

Dacă în soluția MA se cufundă o vergea din metalul M, ia naștere un potențial de electrod a cărui expresie este, după cum se știe,

$$e = e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln M^+.$$

Valoarea lui e poate fi determinată experimental, legînd electrodul M cu un electrod de referință cunoscut, de exemplu cu un electrod de calomel saturat sau 1 n. Valoarea lui e°, potențialul standard, este în general cunoscută; în caz contrar se poate obține prin extrapolare, așa cum s-a indicat la determinarea activității soluțiilor.

Se poate determina activitatea ionului M^+ și pe altă cale, formînd cu electrodul M | MA o pilă de concentrație de forma

$$M \mid MA\ (m_1) \,\vdots\, MA\ (m_2) \mid M$$

F.e.m. a acestei pile este

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_+)_1}{(a_+)_2} + e_3,$$

în care e_3 este potențialul de contact lichid. Dacă acest potențial poate fi eliminat sau calculat, se poate determina E prin măsurători de f.e.m. În general, toate rezultatele obținute în determinarea acestor valori ale activității individuale trebuie considerate oarecum aproximative, datorită valorii nedeterminate a potențialului de contact lichid.

Aplicația cea mai importantă și foarte mult studiată este determinarea activității ionilor H^+, adică determinarea exponentului de hidrogen, *p*H.

Determinarea numerelor de transport. Metoda electrometrică de determinare a numerelor de transport a fost indicată de H e l m h o l z, însă a fost aplicată practic mult mai tîrziu, datorită dificultăților în montarea pilelor și în măsurarea f.e.m.

F.e.m. a unei pile de concentrație cu transport [v. ecuația (6), cap. VIII], poate fi pusă sub forma

$$E_t = n_i \frac{\nu}{\nu_i} \cdot \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2}, \tag{7}$$

unde n_i este numărul de transport al ionului în raport cu care electrodul nu este reversibil, iar ν_i se raportează la același ion. F.e.m. a aceleiași pile fără transport [v. ecuația (26), cap. VIII] este

$$E = \frac{\nu}{\nu_i} \cdot \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2}, \tag{8}$$

de unde rezultă

$$\frac{E_t}{E} = n_i, \tag{9}$$

adică numărul de transport este egal cu raportul f.e.m. a celor două pile de concentrație.

Dezavantajul metodei constă în faptul că se obține un număr de transport mediu, în limita celor două concentrații utilizate în pilă, deoarece numerele de transport variază mult cu concentrația, rezultatele obținute nu sînt complet satisfăcătoare.

În unele cazuri se propune o altă metodă de calcul, diferențiind ecuațiile (7) și (8), admițînd concentrațiile constante; se ajunge la relația:

$$\frac{dE_t/d \ln a}{dE/d \ln a} = \frac{dE_t/d \lg a}{dE/d \lg a} = n_i. \tag{10}$$

În tabela 49 se dau numerele de transport obținute prin metoda electrometrică, în comparație cu cele obținute prin metoda Hittorf, pentru ionii litiu în soluții de clorură de litiu la diferite concentrații.

Tabela 49

Valorile numerelor de transport ale ionilor litiu în soluții de clorură de litiu, obținute prin metoda electrometrică și prin metoda Hittorf

Concentrația val/l	Metoda electrometrică	Metoda Hittorf	Concentrația val/l	Metoda electrometrică	Metoda Hittorf
0,001	0,359	—	0,10	0.3203	0,3169
0,005	0,3351	0,3303	0,20	0,3126	0,3113
0,01	0,3333	0,3289	0,30	0,3067	0,3079
0,02	0,3308	0,3261	0,50	0,2809	0,2875
0,05	0,3259	0,3211	—	—	—

În ultimul timp, metoda electrometrică pentru determinarea numerelor de transport cu ajutorul pilelor de concentrație a căpătat o utilizare pe scară largă.

Determinarea produsului de solubilitate. Pentru determinarea electrometrică a produsului de solubilitate au fost utilizate mai multe metode.

Fie de determinat, de exemplu, produsul de solubilitate al AgCl; o metodă mai veche pornește de la pila

$$Ag \mid AgCl \text{ (solid)}, KCl\ 0{,}1\ n \vdots AgNO_3\ 0{,}1\ n \mid Ag$$

a cărei f.e.m. este 0,450 V la 25°C. Raportul de conductivitate al $AgNO_3$ 0,1 n fiind 0,82, se poate admite că „concentrația" ionilor Ag^+ este de 0,082 ion-g/l. Aplicînd expresia simplă a pilelor de concentrație, fără potențial de contact lichid, s-a găsit că concentrația ionilor Ag^+ în soluție de clorură de potasiu este $2{,}24 \cdot 10^{-9}$ la 25°C. În această soluție concentrația ionilor Cl^-, calculată plecînd de la raportul conductivităților, este de 0,085 ion g/l; prin urmare, produsul de solubilitate $[Ag^+]\,[Cl^-] = 1{,}91 \cdot 10^{-10}$ la 25°C. Dacă se admite că AgCl dizolvată este complet ionizată în ioni Ag^+ și Cl^-, solubilitatea S în apă pură este dată de formula

$$S = \left([Ag^+]\,[Cl^-]\right)^{1/2} = 1{,}38 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l la } 25°C.$$

O altă cale de determinare constă în utilizarea pilei

$$Ag \mid KCl \text{ (soluție saturată) } AgCl \mid Cl_2$$

a cărei f.e.m. poate fi exprimată în funcție de diferența potențialelor electrozilor:

$$E = e^\circ_{Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} - e^\circ_{Cl^-} + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} =$$

$$= e^\circ_{Ag^+} - e^\circ_{Cl^-} + \frac{RT}{F} \ln \left(a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}\right). \qquad (11)$$

Potențialele standard $e^\circ_{Ag^+}$ și $e^\circ_{Cl^-}$ fiind cunoscute, prin măsurarea f.e.m. a pilei se poate determina din relația (11) produsul de solubilitate $a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$.

Într-un mod asemănător se poate determina produsul de activitate al hidroxizilor, folosind un electrod de hidrogen în locul electrodului de oxigen, a cărui reversibilitate nu este sigură.

Determinarea tensiunii de disociere a oxizilor. Să considerăm pila

$$M \mid MO \text{ (solid)} \mid \text{soluție alcalină} \mid H_2\ (1\ At)$$

în care reacția generatoare de curent este

$$MO \text{ (solid)} + H_2\ (1\ At) = H_2O \text{ (lichid)} + M$$

Energia liberă a acestei reacții este aceeași cu a reacției

$$^1/_2O_2\ (p_{O_2}) + H_2(1\ At) = H_2O \text{ (lichid)}$$

care se produce în pila

$$O_2(p_{O_2}) \mid \text{soluție alcalină} \mid H_2(1\ At)$$

în care p_{O_2} — presiunea oxigenului — este egală cu tensiunea de disociere la echilibru a oxidului MO, la temperatura de cercetare. Prima pilă poate fi deci considerată ca o pilă oxigen-hidrogen, oxigenul provenind din disocierea oxidului MO. F.e.m. a acestei pile va fi dată, conform celor cunoscute, de expresia

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2}$$

în care E° este f.e.m. standard, în cazul cînd cele două gaze sînt la presiunea atmosferică; ea este egală cu 1,229 V la 25°C. Prin p_{H_2} și p_{O_2} s-au notat presiunile gazelor. Determinînd valoarea lui E prin măsurare, se va obține deci valoarea p_{O_2}. De exemplu, la pila

$$Pb \mid PbO \text{ (solid)} \mid NaOH\ 1\ n \mid H_2\ (1\ At)$$

$E = 0{,}247$ V la 25°C. Deci

$$0{,}247 = 1{,}226 + \frac{0{,}059}{4} \lg p_{O_2}$$

de unde

$$p_{O_2} = 4{,}2 \cdot 10^{-67}\ \text{At la } 25^\circ\text{C}.$$

Prin măsurători de forță electromotoare s-au putut determina tensiunea de disociere a clorurilor și a oxizilor superiori și inferiori, în același mod ca pentru oxizii simpli.

Determinarea produsului ionic al apei. Produsul ionic al apei $K_{H_2O} = [OH^-]\,[H^+]$ poate fi determinat, cum s-a arătat, prin măsurători de conductivitate; el poate fi determinat și electrometric.

În acest caz se folosește pila

$$H_2\ (1\ At) \mid \text{soluție apoasă electrolit} \mid O_2\ (1\ At)$$

a cărei forță electromotoare E se poate scrie

$$E = e^\circ_{ox} - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} - \left(e^\circ_H + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}\right)$$

de unde rezultă

$$E = e^\circ_{ox} - e^\circ_H - \frac{RT}{F} \ln \left(a_{OH^-} \cdot a_{H^+}\right).$$

e°_{ox} și e°_H fiind cunoscute, după determinarea valorii E prin măsurare se obține

$$K_{H_2O} = a_{OH^-} \cdot a_{H^+}.$$

Prin această metodă nu se obțin însă valori prea exacte, din cauza electrodului de oxigen care nu este perfect reversibil.

Din aceste motive se pornește de la lanțul

$$H_2(1\ At \mid HCl\ (c)\ KOH\ (c) \mid H_2(1\ At).$$

Dacă se notează cu a_{H^+ac} și a_{H^+b} activitățile ionului H^+ în soluția acidă și în soluția bazică, neglijînd potențialul de contact lichid, se obține

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+ac}}{a_{H^+b}}.$$

Deoarece $a_{H^+b} \cdot a_{OH^-b} = K_{H_2O}$ prin înlocuire rezultă

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+ac} \cdot a_{OH^-b} - \frac{RT}{F} \ln K_{H_2O}.$$

Dar a_{H^+ac} și a_{OH^-b} sînt egale între ele și egale cu c; se poate deci scrie

$$E = \frac{RT}{F} \ln c^2 - \frac{RT}{F} \ln K_{H_2O}.$$

Pe baza acestei relații Ostwald a obținut $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$ la 25°C.

Introducînd coeficienții de activitate f_{H^+} și f_{OH^-} ai ionilor H^+ și OH^-, se obține

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c^2}{f_{H^+} \cdot f_{OH^-}} - \frac{RT}{F} \ln K_{H_2O}$$

relație care permite să se calculeze K_{H_2O} cu mai multă exactitate. S-a găsit astfel $K_{H_2O} = (1{,}04 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-14}$, la 25°C, valoare care concordă cu aceea rezultată din măsurătorile de conductivitate.

Determinarea gradului și constantei de hidroliză. Metodele electrometrice permit determinarea gradului de hidroliză x și a constantei de hidroliză K_h prin măsurarea potențiometrică a activității ionilor H^+ a soluției (v. capitolul X).

Relațiile între activitatea ionilor H^+, gradul de hidroliză și constanta de hidroliză depind de caracteristicile sării care hidrolizează. Se arată mai jos cazul sărurilor formate dintr-o bază tare și un acid slab și al sărurilor formate dintr-o bază slabă și un acid slab.

1. Sare formată dintr-o bază tare și un acid slab. Fie MA sarea hidrolizabilă; echilibrul în soluție, prin hidroliză, va fi:

$$\underset{\text{Sare nehidrolizabilă}}{M^+ + A^-} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{Bază liberă}}{M^+ + OH^-} + \underset{\text{Acid liber}}{AH}.$$

Aplicînd legea acțiunii maselor rezultă

$$K = \frac{a_{OH^-} \cdot a_{AH}}{a_{A^-} \cdot a_{H_2O}}.$$

Activitatea apei rămînînd constantă atît timp cît concentrația nu este prea mare, se poate scrie

$$K_h = \frac{a_{OH^-} \cdot a_{AH}}{a_{A^-}} = \frac{[OH^-]\,[AH]}{[A^-]} \cdot \frac{f_{OH^-} \cdot f_{AH}}{f_{A^-}}. \qquad (12)$$

Această relație dă expresia exactă a constantei de hidroliză; în majoritatea cazurilor se consideră că soluția salină este suficient de diluată pentru ca raportul coeficienților de activitate $f_{OH^-}/f_{A^-} = 1$. De asemenea, concentrația acidului AH fiind slabă, coeficientul său de activitate $f_{AH} = 1$. Relația (12) ia forma aproximativă:

$$K_h = \frac{[OH^-]\,[AH]}{[A^-]}, \qquad (13)$$

aplicabilă soluțiilor diluate.

Relația de legătură între constanta de hidroliză K_h și gradul de hidroliză x (fracțiunea de moleculă-gram de sare hidrolizată, cînd sistemul este în echilibru), se poate găsi considerînd un mol sare dizolvată în V litri soluție; fracțiunea de sare nehidrolizată MA va fi $1 - x$ mol.

Concentrațiile în mol/l sau în ioni-g/l vor fi:

$$[OH^-] = \frac{x}{V};\ [AH] = \frac{x}{V} \text{ și } [A^-] = \frac{1-x}{V}$$

și înlocuind în (13) se obține

$$K_h = \frac{[AH]\,[OH^-[}{[A^-]} = \frac{x^2}{(1-x)\,V}.$$

Rezolvînd ecuația în raport cu x, rezultă:

$$x = \frac{V\,K_h}{2} + \sqrt{\frac{V^2}{4}\,K_h^2 + V \cdot K_h}.$$

Dacă x este mic în raport cu unitatea, $1 - x \approx 1$ și atunci

$$x \approx \sqrt{VK_h} \text{ sau } x \approx \sqrt{\frac{K_h}{c}}, \qquad (14)$$

adică gradul de hidroliză este aproximativ proporțional cu rădăcina pătrată a produsului dintre constanta de hidroliză și diluție.

Alături de echilibrul de hidroliză coexistă în soluție și echilibrele

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \text{ și } AH \rightleftarrows A^- + H^+$$

deci se poate scrie

$$[H^+]\,[OH^-] = K_{H_2O} \text{ și } \frac{[H^+]\,[A^-]}{[AH]} = K_a.$$

Comparînd cu relația (13) rezultă

$$K_{H_2O}/K_a = K_h.$$

Substituind valoarea lui K_h în relația (14) se obține

$$x = \sqrt{K_{H_2O}/K_a c}. \qquad (15)$$

Se pot găsi acum relațiile de legătură dintre $[H^+]$, x și K_a.

Prin definiție $[OH^-] = \frac{x}{V} = xc$ și $[H^+]\,[OH^-] = K_{H_2O}$ de unde $x = \frac{K_{H_2O}}{c\,[H^+]}$ sau $[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{xc}$.

Înlocuind în expresia lui $[H^+]$ pe x cu valoarea sa din (15) se găsește

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O} \cdot K_a/c}.$$

2. Sare formată din acid slab și bază slabă. Echilibrul de hidroliză se poate exprima

$$\underset{\substack{\text{Sare nehidrolizată complet}\\ \text{ionizată}}}{M^+ + A^-} + H_2O \rightleftarrows \underset{\substack{\text{Bază liberă}\\ \text{foarte puțin ionizați}}}{MOH} + \underset{\text{Acid liber}}{AH}$$

Aplicînd legea acțiunii maselor în funcție de activități și ținînd seamă că activitățile în acest caz sînt foarte apropiate de concentrații, se găsește pentru constanta de hidroliză

$$K_h = \frac{[AH]\ [MOH]}{[M^+]\ [A^-]}. \tag{16}$$

Fie x gradul de hidroliză. Acidul și baza sînt foarte puțin disociate fiind electroliți slabi, în timp ce sarea hidrolizată este complet disociată.

Concentrațiile în soluție, la echilibru, în moli sau ioni-gram, sînt:

$$[M^+ = [A^-] = \frac{1-x}{V};\ [AH] = [MOH] = \frac{x}{V}.$$

Înlocuind în expresia lui K_h rezultă

$$K_h = \frac{x^2}{(1-x)^2} \tag{17}$$

de unde se obține

$$x = \frac{\sqrt{K_h}}{1+\sqrt{K_h}}. \tag{18}$$

Dacă x este foarte mic față de unitate, rezultă din relația (16) că

$$x \approx \sqrt{K_h}.$$

Alături de echilibrul de hidroliză mai coexistă în soluție și echilibrele

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-;\ AH \rightleftarrows A^- + H^+ \text{ și } MOH \rightleftarrows M^+ + OH^-$$

deci se poate scrie

$$[H^+]\ [OH^-] = K_{H_2O};\ \frac{[A^-]\ [H^+]}{[AH]} = K_a \text{ și } \frac{[M^+]\ [OH^-]}{[MOH]} = K_b \tag{19}$$

și înlocuind în relația (16) se obține

$$K_h = K_{H_2O}/K_a K_b.$$

Din relațiile (17) și (19) se poate scoate relația între $[H^+]$ și K_h.

Din (19) rezultă

$$[H^+] = K_a \frac{[AH]}{[A^-]} = K_a \frac{x}{1-x}.$$

Din (17) rezultă:

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{K_h}.$$

Înlocuind în expresia lui $[H^+]$ se obține

$$[H^+] = K_a\sqrt{K_h} \tag{20}$$

relație care permite determinarea lui K_h prin măsurarea electrometrică a concentrației ionilor H^+ a soluției hidrolizate.

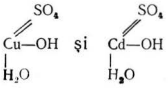
Nu întotdeauna echilibrele hidrolitice pot fi exprimate așa de simplu; astfel, în cazul sărurilor obișnuite ale metalelor grele (sulfați, cloruri sau azotați de cupru, cadmiu, zinc) ar urma ca prin hidroliză să apară bazele slabe $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$.

Studiul electrometric al soluțiilor arată însă rezultate diferite foarte importante. Dacă se determină activitatea (respectiv concentrația) ionilor H^+ și ionilor M^+ din soluție, se găsește pentru sărurile de mai sus relația simplă:

$$a_{H^+} = \frac{1}{K_h} a_{H^+},$$

care nu corespunde de loc cu relația găsită pe baza echilibrelor clasice de hidroliză.

Se interpretează astăzi aceste rezultate, admițînd că hidroliza are loc cu formarea intermediară de ioni complecși care preced apariția hidroxidului respectiv. De exemplu, pentru cupru și cadmiu acești complecși au forma:



B. TITRAREA ELECTROMETRICĂ

Principiu. Această metodă, imaginată în anul 1898 de B a h r e n d s, a fost adusă la o formă mai practică în anul 1910; de atunci, și în special în ultimii 20 — 30 de ani, ea a făcut obiectul a numeroase cercetări, ajungînd o metodă practică și rapidă atît pentru cercetările de laborator, cît și pentru industrie. Titrarea electrometrică este numită adeseori *analiză potențiometrică* sau *potențiometrie*.

Analiza potențiometrică folosește ca indicator în reacțiile de titrare, în locul indicatorilor de culoare, variația potențialului unui electrod indicator, cufundat în soluția care se analizează, cînd se modifică treptat starea ionică a soluției prin adăugarea unui reactiv. Cînd punctul de echivalență este atins, valoarea potențialului de electrod suferă un salt brusc; curba de titrare ce indică variația potențialului în funcție de reactivul adăugat prezintă un *punct de inflexiune*, care corespunde cu punctul de echivalență al reacției (fig. 64).

Potențialul de electrod care se formează prin cufundarea unei lame de metal în soluția uneia din sărurile sale este, conform expresiei lui Nernst,

$$e = e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a,$$

în care a reprezintă activitatea ionilor din soluție; or, această relație arată că valoarea potențialului de electrod depinde numai de activita-

tea, respectiv de concentrația ionului din soluție, care este precipitat sau înlocuit.

La 25°C, relația potențialului de electrod devine

$$e = e^\circ + \frac{0{,}059}{z} \lg a \,.$$

Să presupunem că se cufundă o lamă de argint într-o soluție de azotat de argint de concentrație determinată; potențialul său va avea de asemenea o valoare determinată. Se adaugă picătură cu picătură o soluție de iodură de potasiu. Ionul J^- precipită ionul Ag^+ sub formă de AgJ; concentrația ionului Ag^+ scade treptat, iar potențialul lamei devine din ce în ce mai negativ. Variația potențialului lamei de argint pentru două adăugări consecutive de reactiv este

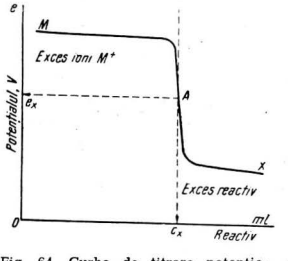


Fig. 64. Curba de titrare potențiometrică a unui cation M^+:
M — panta curbei cu exces de ioni M^+;
A — punct de echivalență; X — panta curbei cu exces de reactiv.

$$de = 0{,}059\ (\lg a_1 - \lg a_2) =$$

$$= 0{,}059 \lg \frac{a_1}{a_2} \,.$$

La începutul titrării, în domeniul concentrațiilor mai mari, raportul a_1/a_2 este mic la adăugarea unei cantități de reactiv dV și deci și variația potențialului de este mică; pe măsură ce soluția de analizat sărăcește în ioni, raportul a_1/a_2 crește din ce în ce mai mult și va atinge maximul cînd ionul fiind complet precipitat, a_2 este zero. În acest moment se produce saltul de potențial și pe curba de titrare apare un punct de inflexiune, deoarece în acest moment și valoarea raportului de/dV este maximă. Continuînd cu adăugarea de reactiv, potențialul tinde din nou spre o valoare limită.

Fig. 64 arată aspectul unei curbe de titrare; A este punctul de inflexiune corespunzător potențialului e_x care apare la introducerea a c_x ml reactiv și care corespunde cu punctul de echivalență. Porțiunea MA a curbei este zona unde există un exces de ioni M^+; în punctul A $a_{M^+} = 0$. Porțiunea AX corespunde unui exces de ioni X^- ai reactivului întrebuințat la titrare.

Curba de titrare, în modul descris pînă aici, arată mersul calitativ al titrării; aceasta poate fi determinată și cantitativ, folosind reacții corespunzătoare: reacții de precipitare, de oxido-reducere sau de neutralizare. În cele ce urmează se vor studia numai reacțiile de precipitare și de oxido-reducere, iar reacțiile de neutralizare vor fi descrise mai departe, o dată cu determinarea exponentului de hidrogen.

Reacții de precipitare. Unul din avantajele caracteristice analizei potențiometrice este utilizarea metodei titrimetrice și la reacțiile de

precipitare. În analiza chimică cantitativă aceasta se întîlnește într-un număr foarte mic de cazuri, datorită lipsei unui indicator de culoare al cărui viraj să indice punctul de echivalență.

Să considerăm titrarea cationului M^+ al unei sări metalice MX, cu anionul A^- al unei sări CA, sarea obținută MA fiind foarte puțin solubilă, de exemplu titrarea $AgNO_3$ cu KJ. Se presupune că concentrația inițială a sării MX este de m mol/l și se adaugă în timpul titrării, pînă la un moment dat, o cantitate de reactiv CA cu concentrația x mol/l; dacă solubilitatea, în acel moment, a sării puțin solubile formate MA este S, considerînd MX și CA complet ionizate se obține

$$[M^+] = m - x + S, \tag{21}$$

în care $m - x$ este cantitatea de sare MX netransformată și S — cantitatea de sare formată MA în soluție. În acest caz $[A^-] = S$, deoarece restul ionilor A^- au trecut în precipitat.

Dacă se consideră activitățile egale cu concentrațiile (sarea MA fiind complet disociată), se poate scrie

$$a_{M^+} \cdot a_{A^-} = (m - x + S)S = K_S, \tag{22}$$

în care K_S este produsul de solubilitate al sării.

Un electrod din metalul M, cufundat în soluție, va avea potențialul

$$e = e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+} \tag{23}$$

sau

$$e = e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln (m - x + S). \tag{24}$$

Dacă produsul de solubilitate K_S este cunoscut, se poate calcula variația potențialului de electrod în timpul titrării; la punctul de echivalență $m = x$ și relația (24) devine

$$e = e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln S = e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \sqrt{K_S}. \tag{25}$$

Dacă după depășirea punctului de echivalență se adaugă în continuare reactivul CA, concentrația $[A^-]$ devine $x - m + S$, în timp ce $[M^+]$ este egal cu S, adică fenomenul se petrece în sens invers: titrarea sării CA cu MX.

În acest caz $K_S = (x - m + S)S$, ceea ce permite calculul potențialului de electrod.

Cunoscînd, deci, produsul de solubilitate se poate construi teoretic curba de titrare în funcție de potențialul de electrod. În general, curba are un punct de *inflexiune net în vecinătatea punctului de echivalență*, deoarece panta $\frac{de}{dx}$ este mai mare în acest punct. Dacă cele două soluții sînt de concentrații aproximativ echivalente, curba este simetrică în jurul punctului de echivalență. Pentru soluții de concentrații

sau valențe diferite există o asimetrie și valoarea maximă a lui $\frac{de}{dx}$ nu apare *exact* în punctul de echivalență[1]).

La aceleași rezultate se poate ajunge diferențiind expresia (25) în raport cu x

$$\frac{de}{dx} = \frac{K}{(m - x + 2S)} \tag{26}$$

și mai departe

$$\frac{d^2e}{dx^2} = \frac{-K(m-x)}{(m-x+2S)^3}. \tag{27}$$

Cînd de/dx este maxim, d^2e/dx^2 este nul și atunci $m=x$, care este condiția necesară la punctul de echivalență. Deoarece $(m - x + S) = \frac{K_S}{S}$ rezultă că în acest caz

$$\frac{de}{dx} = \frac{-K}{2\sqrt{K_S}}. \tag{28}$$

Deci, la punctul de echivalență de/dx — *variația potențialului în timpul titrării — este cu atît mai mare, cu cît produsul de solubilitate este mai mic.* Cînd sarea care se titrează este asimetrică, de exemplu M_2A sau A_2M, curba de titrare este asimetrică și punctul de echivalență nu corespunde exact, așa cum s-a mai menționat, cu maximul lui de/dx; abaterile sînt însă mici dacă produsul de solubilitate este mic și soluțiile nu sînt prea diluate.

Analiza potențiometrică permite și dozarea simultană, pe aceeași curbă de titrare, a mai multor ioni în amestec, dacă acești ioni precipită cantitativ cu același reactiv. De exemplu, se consideră cazul unei soluții conținînd ioni J^- și ioni Cl^-, care se pot determina cu o soluție de $AgNO_3$ cu titrul cunoscut.

Produsele de solubilitate ale iodurii de argint și clorurii de argint sînt

$$a_{Ag^+} \cdot a_{J^-} = 10^{-16} \text{ și } a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = 10^{-10}.$$

Activitatea ionilor Ag^+ va fi deci

$$a_{Ag^+} = \frac{10^{-16}}{a_{J^-}} = \frac{10^{-10}}{a_{Cl^-}} \text{ sau } \frac{a_{J^-}}{a_{Cl^-}} = 10^{-6}.$$

Formarea unui precipitat mai solubil în prezența altuia mai puțin solubil va începe cînd concentrația ionilor precipitați va satisface următoarele relații:

pentru precipitate de tipul

$$AB^-,\ AC^- \text{ etc} \ldots,\ a_{B^-}/a_{C^-} = K_{S,AB}/K_{S,AC}$$

[1]) Pentru determinări foarte precise se va introduce o corecție.

pentru precipitate de tipul

$$AB^-,\ A_2C^-\ \text{etc.}\ldots,\quad a_{B^-}/\sqrt{a_{C^-}} = K_{S,AB}/\sqrt{K_{S,A_2C}}$$

În cazul iodurilor și clorurilor $a_{J^-}/a_{Cl^-} = 10^{-6}$.

Primul punct de inflexiune va fi dat de iodura de argint, care precipită întîi, deoarece are produsul de solubilitate mai mic; clorura de argint va începe să precipite după precipitarea completă a iodurii de argint. În acest caz, curba de titrare va avea două puncte de inflexiune, unul pentru ionii J^-, al doilea, pentru ionii Cl^-. Curba reprezentată în fig. 65 arată titrarea potențiometrică a unui amestec de iodură și clorură de sodiu. Se lucrează în prezența unei mici cantități de Ba $(NO_3)_2$ (circa 2 g la 100 ml soluție) care are rolul de a precipita imediat iodura formată.

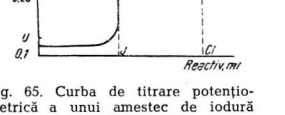


Fig. 65. Curba de titrare potențiometrică a unui amestec de iodură și clorură de sodiu.

Precipitarea simultană a ionilor Cl^- și Br^- sau Br^- și J^- nu este posibilă, produsele lor de solubilitate fiind foarte apropiate.

Un mare număr de reacții de precipitare se pot determina cantitativ prin metoda potențiometrică. Astfel, azotatul de argint este utilizat la dozarea clorurilor, bromurilor, iodurilor și cianurilor.

Sulfura de sodiu este utilizată la dozarea unor ioni metalici ca, de exemplu, cuprul; metoda este dificilă, deoarece titrul sulfurii de sodiu nu se menține constant.

Ferocianura de potasiu este folosită ca reactiv de titrare la dozarea ionilor metalici care formează ferocianuri greu solubile ca, de exemplu, zincul, cadmiul, plumbul, ceriul, toriul etc; în multe cazuri punctul de echivalență este însă mascat, dacă în soluție se găsesc anionii NO_3^- sau CH_3COO^- în cantități mari.

Cînd produsul de solubilitate al precipitatului este mare, punctul de inflexiune este neclar sau complet șters; în acest caz se pot obține rezultate bune utilizînd, după I. Atanasiu, amestecuri de solvenți binari apă-alcool etilic, apă-alcool metilic, apă-acetonă. În acest fel sensibilitatea titrării se mărește și punctele de inflexiune sînt mult mai nete; procentul de solvent organic nu trebuie să depășească 30%.

Metode experimentale. Din cele arătate rezultă că titrarea electrometrică constă în a urmări variația de potențial dintre soluția de analizat și un electrod indicator ales convenabil, raportată la cantitatea de reactiv dx introdusă de fiecare dată, exprimată în ml; maximul raportului de/dx corespunde cu punctul de echivalență. Cunoscînd concentrația soluției, numărul de ml de reactiv introdus și titrul său, precum și ecuația reacției, se găsește, ca și în volumetrie, cantitatea de ioni din soluția de analizat.

Diferența de potențial dintre electrodul indicator și soluție neputînd fi măsurată direct, se formează o pilă cu ajutorul unui electrod de referință (de obicei electrodul de calomel saturat sau 1 n):

Electrod indicator | Soluție de analizat | Electrod de calomel 1 n;

f.e.m. E se măsoară la potențiometru.

Pentru a observa variația potențialului, în practică se folosește direct valoarea lui E, deoarece curba acesteia este identică cu curba lui e, fiind decalată față de aceasta cu valoarea 0,282, potențialul electrodului de calomel 1 n.

Ca electrod de referință se folosește de obicei electrodul de calomel 1 n sau saturat; în unele cazuri se utilizează ca electrod de comparație un fir metalic de aur, platină, nichel etc. Întrebuințarea acestora este limitată și nesigură.

Ca electrod indicator se întrebuințează în majoritatea cazurilor un fir de platină, care se poate comporta ca un electrod slab polarizat; în foarte multe determinări cantitative ale reacțiilor de precipitare prin metoda potențiometrică se folosește un electrod de argint. Uneori se folosesc și electrozii de tipul al doilea (cu sare insolubilă sau cu oxizi metalici).

Sub forma cea mai simplă, metoda de lucru este următoarea. Un volum măsurat din soluția de analizat se introduce într-un pahar de laborator și se diluează la 100—150 ml; în pahar se cufundă electrodul indicator și sifonul electrodului de calomel. F.e.m. a acestei pile se

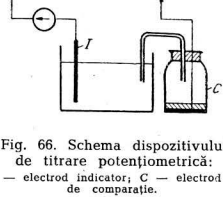


Fig. 66. Schema dispozitivului de titrare potențiometrică:
I — electrod indicator; C — electrod de comparație.

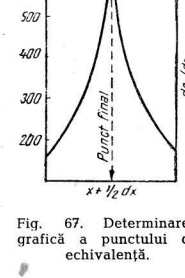


Fig. 67. Determinarea grafică a punctului de echivalență.

măsoară la potențiometru, după fiecare cantitate de reactiv adăugat (fig. 66).

La început variațiile de potențial sînt foarte mici pentru cantități relativ mari de reactiv adăugat; pe măsură ce concentrația ionilor din soluție scade, f.e.m. începe să varieze în limite mai mari, deși cantitățile de reactiv adăugat sînt din ce în ce mai mici. La punctul de

echivalență potențialul variază brusc, formînd punctul de inflexiune pentru o cantitate de reactiv mai mică decît 0,1 ml. După depășirea punctului de echivalență, variația potențialului este din ce în ce mai slabă, cu cît excesul de reactiv este mai mare.

Adeseori, în timpul titrării polaritatea pilei se schimbă; în acest caz se inversează legăturile la potențiometru și se continuă titrarea notînd noile valori ale potențialului cu semn schimbat.

Nu totdeauna se poate determina punctul final din interpretarea rezultatelor de titrare, deoarece punctul de inflexiune corespunzător saltului de potențial nu apare net; în acest caz se construiește graficul funcției de/dx, în vecinătatea punctului final de titrare, și a valorilor $x + \frac{1}{2} dx$ (fig. 67), adică a volumelor de reactiv titrat, corespunzătoare fiecărui interval de titrare. Volumul reactivului titrat, corespunzător valorii maxime a raportului de/dx, poate fi foarte precis determinat cu ajutorul acestui grafic.

Această metodă grafică este foarte avantajoasă în cazurile cînd punctul de inflexiune al curbei de titrare potențiometrică nu este net la punctul de echivalență.

Titrarea diferențială. Principiul acestei metode este următorul. Deoarece punctul de echivalență al reacției de titrare corespunde cu valoarea maximă a raportului de/dx, măsura acestei valori este diferența de potențial între doi electrozi identici cufundați în două soluții, dintre care una conține o cantitate de reactiv egală cu aceea din prima soluție, plus o cantitate dx; maximul de potențial corespunde cu maximul lui de/dx și arată că punctul de echivalență este atins.

În prima variantă a acestei metode soluția de titrat se împarte în două părți egale și se introduce în două vase identice; în fiecare vas se introduce cîte un electrod indicator identic, iar contactul electrolitic între cele două vase se face cu o bandă de hîrtie de filtru umectată cu soluția unui electrolit indiferent. Pila astfel formată se leagă la un galvanometru prin intermediul unei rezistențe corespunzătoare.

În ambele porțiuni se introduce cu două biurete reactivul cu care se titrează, astfel încît în unul din vase să se găsească o cantitate de reactiv cu 0,1 ml mai mare decît în celălalt vas. La punctul final de titrare diferența de potențial între cei doi electrozi, citită la galvanometru, arată un maxim; prin urmare, și raportul de/dx va fi maxim. În acest punct cantitatea totală de reactiv adăugată din ambele biurete este echivalentă cu toată soluția de titrat.

În această metodă, cum se vede, nu este necesar nici electrod de calomel, nici potențiometru și nici nu se construiesc curbe de titrare pentru determinarea punctului de echivalență.

O metodă diferențială mai nouă aduce o modificare prin care titrarea se face într-un singur vas și cu o singură biuretă (fig. 68); cu ajutorul unui dispozitiv special, o cantitate mică din soluția de titrat în care se găsește unul din cei doi electrozi identici se scoate din restul volumului de soluție, înainte de adăugarea următoarei cantități de reac-

tiv. Diferența de potențial între cei doi electrozi, după adăugarea unei cantități de reactiv dx, este măsura raportului de/dx.

Schema aparatului este reprezentată în fig. 68. În vasul de titrare V se găsește soluția de analizat și unul din electrozi E_1, precum și tubul de sticlă A care trebuie să aibă o dimensiune cît mai mică și în care se găsește al doilea electrod E_2.

Fundul acestui tub este prevăzut cu un mic orificiu B, iar în peretele lateral este sudat tubul lateral C prin care circulă un curent de gaz. Printr-un alt orificiu D din peretele lateral, lichidul din tubul A poate să se reverse în vas.

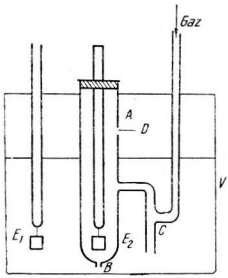


Fig. 68. Dispozitiv de titrare potențiometrică prin metoda diferențială:

V — vas de titrare; E_1, E_2 — electrozi; A — tub de sticlă; B, D — orificii în tubul A; C — tub lateral.

Dacă prin tubul lateral trece un curent de gaz, lichidul din V pătrunde prin C în tubul A și iese prin orificiul D; deci, o cantitate mică de soluție, totdeauna aceeași, intră continuu prin C și iese prin orificiul D.

Cînd se introduce soluția de analizat în vasul V, ea pătrunde și în tubul A, prin orificiul B, la același nivel. Se adaugă apoi sub agitare reactivul cu care se titrează pînă se produce o creștere importantă a f.e.m. între cei doi electrozi (f.e.m. se măsoară fie cu un potențiometru, fie cu un galvanometru). Se trece un curent de gaz; soluția din A curge prin D pînă cînd cele două lichide se omogenizează și f.e.m. se anulează. Se întrerupe curentul de gaz și se adaugă o picătură de reactiv dx; deviația galvanometrului în acest moment este măsura lui de/dx, deoarece diferența de concentrație între cele două soluții este dx. Se repetă operația omogenizînd soluția cu ajutorul curentului de gaz, adăugînd o picătură de reactiv și măsurînd f.e.m. pînă cînd se depășește punctul final al titrării, unde f.e.m. a pilei de titrare trebuie să fie maximă.

Au fost propuse și alte numeroase metode de titrare electrometrică, iar unele din ele au căpătat importanță practică.

Reacții de oxido-reducere. Titrările electrometrice ale reacțiilor redox se fac cu ajutorul unui electrod inatacabil (de obicei platină) cufundat în soluția oxido-reducătoare, al cărui potențial este funcție de cantitățile relative ale formelor oxidată și redusă prezente în soluție. În vecinătatea punctului final de titrare raportul acestor două forme variază foarte repede; curba variației de potențial obținută cu ajutorul pilei

$$Pt \mid \text{Mediu redox} — KCl \mid HgCl_2 \mid Hg$$

va prezenta prin urmare un punct de inflexiune a cărui poziție corespunde cu punctul de echivalență al reacției.

Să presupunem că se titrează o formă redusă (Red. I) cu concentrația m mol/l cu un reactiv oxidant (Ox. II) conform reacției

$$\text{Red. I} + \text{Ox. II} \rightleftarrows \text{Ox. I} + \text{Red. II}$$

și fie x cantitatea de Ox. II adăugată la un moment dat la 1 litru soluție, și $m - y$ cantitatea de Red. I neoxidată; concentrațiile soluțiilor Ox. I, Red. II și Ox. II sînt respectiv y, y *și* $x - y$.

Sistemul fiind în echilibru și considerînd concentrațiile egale cu activitățile se poate scrie

$$K = \frac{[\text{Ox. I}] \cdot [\text{Red. II}]}{[\text{Red. I}] \cdot [\text{Ox. II}]} = \frac{y^2}{(m-y)(x-y)}, \tag{29}$$

iar potențialul de oxido-reducere este

$$e = e^{\circ}_{\text{II}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{x-y}{y}. \tag{30}$$

În cazul cînd constanta de echilibru este cunoscută, cu ajutorul ecuației (30) se poate calcula potențialul de electrod la orice moment; cînd valoarea lui K este mare, saltul de potențial la punctul de echivalență va fi puternic și bine marcat, cum se poate demonstra diferențiind ecuația (30) în funcție de x și înlocuind $\frac{RT}{zF} = K_1$:

$$\frac{de}{dx} = \frac{K_1 m}{(2\,mx - my - xy)} \tag{31}$$

și mai departe

$$\frac{d^2e}{dx^2} = \frac{K_1 m\,[m\,(2\,m-y)\,(x-m) + 2\,(m-y)^2\,(x+m)]}{(2\,mx - my - xy)^3}. \tag{32}$$

Cînd de/dx este maxim, d^2e/dx^2 se anulează, dar m nu este egal cu x; prin urmare, punctul de inflexiune al curbei de titrare nu va corespunde cu punctul de echivalență decît dacă

$$\frac{2\,(m-y)^2\,(x+m)}{m\,(2\,m-y)} = 0.$$

Această expresie are o valoare pozitivă foarte mică; dacă valoarea K este mare ea poate fi neglijată. În acest caz, diferența între m și x va fi foarte mică la punctul de inflexiune și titrarea se va face foarte precis. Valoarea de/dx crește în același timp cu m și K; prin urmare, dacă K este mare, punctul de inflexiune va fi foarte aproape de punctul de echivalență și foarte net. Dacă K este mic titrarea nu se face cu precizie suficientă, deoarece punctul de inflexiune nu este net și este deplasat apreciabil de punctul final.

Să considerăm titrarea ionilor Fe^{2+} cu Ce^{4+}; reacția de titrare va fi

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

și în orice moment al titrării vom avea

$$\frac{a_{Fe^{3+}} \cdot a_{Ce^{3+}}}{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{Ce^{4+}}} = K, \text{ de unde } \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = K \frac{a_{Ce^{4+}}}{a_{Ce^{3+}}}. \tag{33}$$

Se vede și de aici că cu cît K este mai mare, cu atît echilibrul este deplasat mai mult spre dreapta și cu atît decurge mai complet oxidarea; constanta de echilibru K din reacția (33), dedusă pe baza valorilor potențialelor standard, va fi

$$\lg K = \frac{(1{,}609 - 0{,}783) \cdot 96\,500}{8{,}312 \cdot 298{,}16 \cdot 2{,}3026} \text{ de unde } K \approx 10^{14}.$$

Oxidarea ionilor Fe^{2+} cu ioni Ce^{4+} va fi deci practic totală.

În timpul titrării electrodul de platină arată în fiecare moment potențialele de reducere Fe^{3+}/Fe^{2+} și Ce^{4+}/Ce^{3+} care trebuie să fie egale și cresc constant; în apropierea punctului de echivalență curba *de/dx* are un maxim în care constanta K, după cum s-a văzut, are același rol ca produsul de solubilitate K_S la titrările reacțiilor de precipitare. Cu cît K este mai mare, este suficient să se adauge o cantitate mică de reactiv pentru ca să producă un salt de potențial apreciabil; de aceea, titrarea se conduce mult mai precis.

Metode experimentale. Metoda cea mai curent întrebuințată folosește ca electrod indicator un fir sau o placă de platină cufundată în soluția care se titrează. Variațiile potențialului redox în timpul titrării se urmăresc, așa cum s-a mai arătat, formînd o pilă cu ajutorul unui electrod de referință, de obicei un electrod de calomel. Platina platinată, întrebuințată la început în această metodă ca electrod indicator, a fost înlocuită cu platină lustruită.

Deoarece în aceste titrări electrometrice nu interesează valoarea absolută a potențialului de electrod ci numai mărimea saltului de potențial la punctul de echivalență, precum și poziția exactă a acestui punct, pentru măsurătorile care nu cer o precizie mare s-a propus utilizarea de electrozi ireversibili care, după observații empirice, arată la punctul final al titrării un salt de potențial apreciabil, fără ca procesele la electrod să fie cunoscute.

Pentru simplificarea aparaturii, se folosesc pe scară largă perechi de electrozi bimetalici, dintre care unul servește ca electrod indicator, celălalt electrod rămînînd insensibil la variațiile concentrației ionilor din soluție. Astfel se pot titra potențiometric ionii Fe^{2+} cu o soluție de $K_2Cr_2O_7$, întrebuințînd ca dispozitiv de titrare pila

Pt | soluție cu ioni Fe^{2+} | Pd

În timpul titrării numai electrodul de platină arată potențialul reversibil Fe^{3+}/Fe^{2+} și datorită acestui fapt prezintă la punctul final un salt brusc de potențial, în timp ce potențialul electrodului de paladiu rămîne practic constant în timpul titrării, chiar în prezența unui exces de bicromat.

Au fost propuse numeroase perechi de electrozi de acest fel, cu care se pot efectua cele mai diferite titrări redox. Acest sistem de electrozi bimetalici este folosit cu succes și în reacțiile de precipitare sau în reacțiile de neutralizare; astfel este, de exemplu, sistemul platină-grafit, care poate da rezultate bune atît în reacții de precipitare cît și în reacții de neutralizare. Se evită în felul acesta utilizarea electrodului

de calomel, care adeseori poate falsifica rezultatele prin difuziunea KCl în soluția de analizat.

Cele mai importante metode de titrări potențiometrice sînt următoarele:

Manganometria, în care se utilizează ca reactiv $KMnO_4$, cu rezultate foarte bune.

Cerimetria, în care se folosește ca reactiv $Ce(SO_4)_2$, propus de I. Atanasiu[1], cu rezultate foarte bune și salt puternic de potențial; se poate lucra și în medii clorhidrice, spre deosebire de titrarea cu $KMnO_4$.

Titanometria, în care se întrebuințează ca reactiv $TiCl_3$, reducător puternic; se lucrează în mediu de gaz inert.

Se mai menționează și alte metode de titrare potențiometrică, de exemplu cromometria, iodometria etc.

---

[1]) Berichte chem. Ges., **61**, 6, 1928, p. 1343—1347.

CAPITOLUL X

DETERMINAREA ACTIVITĂȚII IONILOR HIDROGEN

A. DETERMINAREA ELECTROMETRICĂ

Exponentul *p*H. Dacă produsul ionic al apei $K_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$ depinde, ca fiind o constantă termodinamică, numai de temperatură și presiune, cei doi factori care-l compun pot varia prin adăugare de baze sau de acizi, în limite extrem de mari, cuprinse între 0 și 10^{-14} (deoarece $K_{H_2O} \approx 10^{-14}$). Pentru exprimarea cantitativă a activității este deci necesar un mod mai comod de calcul. În anul 1909 Sörensen propune scara logaritmică și introduce noțiunea de *p*H, care reprezintă logaritmul cu semn schimbat al „concentrației" ionilor H^+, adică pentru $c_{H^+} = 10^{-m}$. rezultă $pH = +m \lg 10 = m$.

În concepțiile actuale aciditatea și alcalinitatea reală nu sînt exprimate în funcție de concentrația soluției, ci de activitatea ei. Prin urmare, se consideră că *exponentul p*H *este logaritmul cu semn schimbat al activității ionilor hidrogen,* adică

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg c_{H^+} \cdot f_{H^+} \qquad (1)$$

Scara *p*H-ului se întinde practic între 0 și 14 și privește deci soluțiile diluate sau relativ diluate. Pentru o soluție în care $a_{H^+} = 1$, $pH = 0$; pentru o soluție în care $a_{OH^-} = 1$, $pH = 14$; pentru apa pură $a_{H^+} = a_{OH^-} = K_{H_2O} = 10^{-7}$, deci $pH = 7$.

Toate soluțiile în care $pH = 7$ sînt soluții neutre; soluțiile cu $pH < 7$ sînt acide, iar soluțiile cu $pH > 7$ sînt alcaline.

Tabela 50

Dependența dintre *p*H și activitatea ionilor H^+ și OH^-

a_{H^+}	10^0	10^{-2}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-12}	10^{-14}
a_{OH^-}	10^{-14}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-2}	10^0
*p*H	0	2	5	7	12	14

În tabela 50 se arată corespondența între a_{H^+}, a_{OH^-} și *p*H; dacă în primă aproximație se confundă activitatea cu concentrația, această tabelă exprimă relația între *p*H și concentrație.

Exprimarea exactă a valorii *p*H, definită precis termodinamic, va trebui să țină seamă de coeficientul individual de activitate al ionului H^+ în soluția care se studiază. Coeficienții individuali de activitate se

determină (v. cap. IX) cu ajutorul pilelor de concentrație cu transport, cu condiția ca concentrațiile soluțiilor să nu depășească condițiile legii limită Debye-Hückel.

Pentru o măsurătoare de *p*H exactă din punct de vedere termodinamic se va folosi de exemplu pila

$$(Pt)\ H_2 \mid HCl\ (c) \mid HCl\ (c'') \mid H_2\ (Pt)$$

a cărei f.e.m. va fi dată de expresia

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H^+}}{a''_{H^+}} + e' \text{ (potențial de difuziune)} . \qquad (2)$$

Se presupune că c'' este necunoscut; se poate determina activitatea a''_{H^+} și, cu aceasta, și *p*H-ul soluției, printr-un procedeu relativ simplu. Se consideră potențialul de contact lichid e' egal cu zero și din E măsurat și a'_{H^+} calculat cu ajutorul coeficientului mediu de activitate al HCl se determină o primă valoare apropiată pentru a''_{H^+}. Cu ajutorul acestei valori se calculează potențialul de contact lichid e' și se corectează astfel valoarea lui E; se obține astfel o nouă valoare, mai apropiată, a lui a''_{H^+} și așa mai departe. Acest procedeu duce la valori exacte, însă este limitat la pile de concentrație cu transport, la care concentrația ambelor soluții este situată în limitele legii Debye-Hückel.

În practică, unde se întîlnesc soluții de concentrații necunoscute și adeseori amestecuri de soluții, metoda aceasta nu poate fi folosită decît rareori; de aceea, în practică se folosește o scară convențională de *p*H, care se bazează pe un procedeu de măsurare bine stabilit. Valorile *p*H-ului în această scară sînt valori apropiate și nu au nici o importanță termodinamică; ele sînt totuși perfect reproductibile, astfel că, în majoritatea cazurilor, sînt suficiente pentru compararea acidității soluțiilor apoase.

Scara convențională a valorilor *p*H. Această scară se obține măsurînd activitatea ionilor H^+ în soluția de analizat, cu ajutorul unui electrod indicator pentru ionii H^+, legat cu un electrod de comparație de potențial cunoscut. Se formează deci pila

Electrod indicator H^+ | Soluție H^+ (x) | KCl (saturat) | Electrod de comparație.

F.e.m. a acestei pile și potențialul electrodului indicator sînt legate de activitatea ionilor H^+ și deci de *p*H-ul soluției printr-o relație care depinde de natura electrodului indicator, precum și a electrodului de comparație utilizat.

Ca electrod de comparație se întrebuințează întotdeauna electrodul de calomel. Ca electrod indicator pentru ionii H^+ se pot folosi, după caz: electrodul de hidrogen gazos, electrodul cu chinhidronă, electrodul de sticlă, electrozi cu oxizi metalici.

Pentru fiecare din acești electrozi scara convențională este legată de o relație caracteristică a electrodului folosit.

Electrodul de hidrogen gazos. În acest caz scara convențională pH se referă la măsurarea f.e.m. a pilei

$$(Pt)\ H_2 \mid \text{soluție } H^+\ (x) \mid KCl\ (\text{saturat}) \mid KCl\ (0{,}1\ n)\ Hg_2Cl_2 \mid Hg \qquad (3)$$

Se poate folosi de asemenea și electrodul normal sau saturat de calomel.

Reacția chimică în această pilă este următoarea

$$Hg_2Cl_2 + H_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2Hg + 2H^+ + 2Cl^- + 2H_2O \qquad (4)$$

Dacă soluția este destul de diluată, a_{H_2O} poate fi considerată constantă; cînd H_2 este la presiunea atmosferică, f.e.m. a pilei (3) va fi

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln\ (a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}) + \Sigma e' \text{ (potențial de difuziune)}$$

în care a_{H^+} reprezintă activitatea ionilor H^+ în soluția x necunoscută; a_{Cl^-} — activitatea ionilor Cl^- în soluția KCl 0,1 n, și e' — potențialele de contact lichid la suprafețele limită ale punții de sare (KCl saturat).

Dacă se folosește același electrod de comparație, a_{Cl^-} este o constantă și expresia $-\frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$ se poate introduce în E°, obținîndu-se

$$E = E_0' - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \Sigma e' \text{ (potențial de difuziune).} \qquad (5)$$

Suma $E_0' + \Sigma e'$ se poate determina, folosind drept soluție x o soluție de HCl de concentrație cunoscută, în limitele legii Debye-Hückel; coeficientul de activitate al ionilor H^+ poate fi considerat egal cu coeficientul mediu al HCl și, E fiind obținut prin măsurare, se calculează suma $E_0' + \Sigma e'$.

Dacă se presupune că suma $E_0' + \Sigma e'$, astfel determinată, rămîne nemodificată în soluții diluate, adică potențialele de contact lichid sînt independente de concentrație, ceea ce, cum se știe, nu este exact, se poate determina a_{H^+} și deci pH cu relația (5), prin simpla măsurare a lui E. Aproximația făcută asupra potențialului de difuziune arată că scara convențională pH nu este perfect exactă și nu poate fi folosită pentru scopuri de înaltă precizie. Totuși, puntea de sare folosită elimină o parte din erori, astfel încît rezultatele obținute sînt foarte apropiate de valorile teoretice. În unele cazuri, potențialul de contact lichid se poate determina prin una din metodele indicate în cap. VIII și prin aceasta se poate corecta valoarea pH-ului.

Deoarece suma $E_0' + \Sigma e'$ nu este o constantă termodinamică, poate fi notată cu E' și atunci relația (5) devine

$$E = E' - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E' + \frac{RT}{0{,}4343\ F} pH. \qquad (6)$$

Valoarea lui E' exprimată în volți, în cazul pilei (3), în funcție de temperatură, este

θ °C	18	20	25	30	37,5	40
E'	0,3380	0,3379	0,3376	0,3372	0,3364	0,3360

Pentru condițiile standard se găsește ca valoare *p*H, dedusă din relația (6):

$$pH = \frac{E - 0{,}3376}{0{,}05914} \cdot \qquad (7)$$

Exact aceeași relație se găsește scriind f.e.m. a pilei (3) în funcție de diferența potențialelor de electrod, fără a lua în considerare potențialul de contact lichid:

$$E = e_{calom} - e_H = e_{calom} - (e^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}) \cdot$$

Potențialul standard al electrodului de hidrogen e° fiind egal cu zero, expresia se reduce la

$$E = e_{calom} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} .$$

Trecînd la condițiile standard (temperatura 25°C) și la logaritmi zecimali se obține

$$pH = \frac{E - e_{calom}}{0{,}05918} \cdot \qquad (7a)$$

La 25°C potențialul electrodului de calomel 0,1 n este egal cu 0,3376 V. Înlocuind această valoare în relația (7 *a*) se obține expresia (7). Valoarea *E'* reprezintă deci, cum era de așteptat, potențialul electrodului de comparație, deoarece potențialul standard al electrodului de hidrogen este zero.

De cele mai multe ori se folosește ca electrod de comparație electrodul de calomel 1 n și în special electrodul de calomel saturat; expresiile care dau *p*H-ul în funcție de acești electrozi sînt:

Electrod de calomel 1 n

$$pH = \frac{E - [0{,}2859 - 2{,}4 \cdot 10^{-4} (\theta - 20)]}{0{,}0001983\ T}$$

și la 25°C

$$pH = \frac{E - 0{,}2849}{0{,}05918} \cdot \qquad (7\,b)$$

Electrod de calomel saturat

$$pH = \frac{E - [0{,}2490 - 6{,}5 \cdot 10^{-4} (\theta - 20)]}{0{,}0001983\ T}$$

și la 25°C

$$pH = \frac{E - 0{,}2458}{0{,}05818} \cdot \qquad (7\,c)$$

Determinarea experimentală. Soluția al cărei *p*H trebuie determinat se introduce în vasul electrodului de hidrogen. Forma acestui vas poate să fie foarte diferită, așa cum se arată în fig. 69. În soluție se introduce apoi electrodul de hidrogen format dintr-o placă mică (1 — 3 cm^2) de platină platinată, saturată cu hidrogen. Aproximativ 2/3

din placă este cufundată în soluție, iar partea superioară se află în atmosferă de hidrogen. Indiferent de forma și dimensiunea vasului, principiul funcționării electrodului este același: hidrogenul este adsorbit de platina fin divizată, ceea ce contribuie la stabilirea rapidă a unui

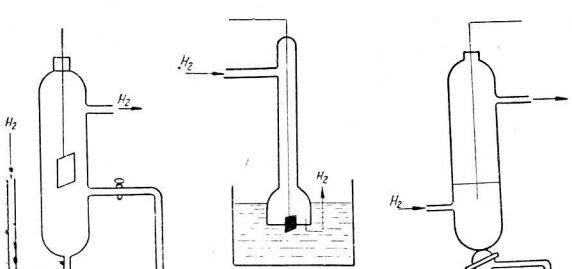
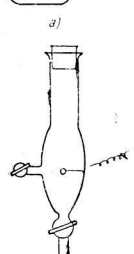


Fig. 69. Electrod indicator de hidrogen:
a — tip clasic; *b* — tip Jena; *c* — formă modificată a tipului clasic; *d* — microelectrod.



echilibru între hidrogenul molecular și ionii H^+ din soluție, pe de o parte, și electroni, pe de altă parte:

$$^1/_2\ H_2\ (gaz) \rightleftarrows\ ^1/_2\ H_2\ (Pt) + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + \varepsilon$$

Acest echilibru este atins repede în ambele părți și deci electrodul este reversibil.

Se leagă electrodul de hidrogen prin intermediul unei punți de sare, formată din soluție saturată de KCl, cu electrodul de calomel (în cele mai multe cazuri se folosește electrodul de calomel saturat) și se formează astfel pila:

Electrod de hidrogen | Soluție $H^+(x)$ | Punte de sare | Electrod de calomel

în care electrodul de hidrogen este totdeauna polul negativ al pilei. Pila astfel formată este legată la un potențiometru cu care se poate determina f.e.m. *E* (fig. 70).

Inainte de a se face citirea la potențiometru se trece prin electrodul de hidrogen timp de cîteva minute un curent de hidrogen uscat[1]. Se întrerupe curentul de gaz și se citește f.e.m. la potențiometru. Se veri-

[1]) Hidrogenul cel mai pur se obține prin electroliza unei soluții de KOH sau NaOH; gazul este trecut prin o serie de vase spălătoare cu permanganat, pirogalol și calce sodată, unde se îndepărtează impuritățile și umiditatea.

fică această citire trecînd un nou curent de gaz timp de 1 — 2 min; dacă cele două citiri consecutive sînt identice, se consideră electrodul saturat şi valoarea lui *E* corectă.

Se introduce valoarea lui *E* astfel obţinută în una din relaţiile (7), în funcţie de electrodul de calomel utilizat, şi se găseşte direct va-

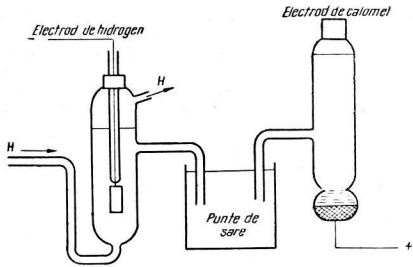


Fig. 70. Schema principială de determinare a *p*H-ului cu electrodul indicator de **hidrogen.**

loarea *p*H-ului soluţiei. De exemplu, lucrînd la 25°C şi folosind ca electrod de comparaţie electrodul de calomel 1 n, conform relaţiei (7 *b*) se găseşte, dacă valoarea lui *E* măsurată este 0,552 V,

$$pH = \frac{0{,}552 - 2{,}2849}{0{,}05918} = 4{,}5.$$

Surse de erori. Se presupune că măsurătorile sînt efectuate totdeauna la presiunea atmosferică de 760 mm col. Hg. Pentru măsurători precise trebuie făcute corecţii barometrice; practic, aceste corecţii sînt neglijabile, ele fiind de ordinul a 0,005 unităţi *p*H (Sörensen) pentru o diferenţă de presiune de 20 mm col. Hg.

Măsurătorile de *p*H cu acest electrod nu se pot face asupra soluţiilor reductibile decît în cazul cînd viteza de reducere este mult mai mică decît viteza cu care se stabileşte echilibrul electrodului de hidrogen.

Anumite substanţe pot otrăvi electrodul de hidrogen, fie că formează la suprafaţă un film de adsorbţie (de exemplu proteinele, coloizii etc.), fie că acţionează asupra puterii catalitice a negrului de platină (de exemplu As_2O_3, H_2S, HCN, NH_3 etc.). Electrodul poate fi adus la starea normală fie prin calcinare, fie prin îndepărtarea cu apă regală a negrului de platină, urmată apoi de o nouă replatinare.

Potenţialul electrodului de hidrogen variază cu cantitatea de oxigen care se află în hidrogen şi acest lucru nu se datoreşte numai variaţiei corespunzătoare presiunii parţiale a hidrogenului. Electrodul este cu atît mai sensibil la urmele de oxigen, cu cît a fost în contact mai mult timp cu hidrogenul; această sensibilitate este mai mare în soluţiile alcaline decît în soluţiile acide.

În soluțiile tamponate, influența bioxidului de carbon este neglijabilă în soluția cu pH < 5 și crește cu creșterea pH-ului soluției. În cazul soluțiilor neutre sau netamponate, urmele de bioxid de carbon din atmosferă, ca și alcaliile provenind din dizolvarea sticlei sau a impurităților din electrod, pot provoca variații sensibile ale pH-ului; de aceea sînt necesare precauții speciale.

Dacă soluția este sensibilă la acțiunea catalitică a negrului de platină, acesta poate fi înlocuit, fără inconveniente, cu un strat de platină lucioasă, obținută prin electroliza unei soluții de acid cloroplatinic foarte curat.

Datorită punții de sare folosită, erorile provenite din omiterea potențialului de contact lichid sînt neglijabile în intervalul de pH cuprins între 3 și 11. Pentru soluțiile mai alcaline sau mai acide, Bjerrum a propus să se facă măsurători cu două soluții de legătură: o pilă avînd ca punte de sare o soluție 3,5 n de KCl și cealaltă pilă avînd ca punte de sare o soluție 1,75 n de KCl. Adevărata valoare a lui E se va determina scăzînd din cifra obținută folosind soluția 3,5 n de KCl, diferența găsită între cele două rezultate; această extrapolare nu trebuie să depășească 1—2 mV.

Datorită neglijării potențialului de difuziune, cum s-a mai spus, măsurătorile făcute nu pot avea un caracter teoretic, însă au un caracter practic mai mult decît satisfăcător; pentru electroliții tari pH-ul nu poate fi determinat cu o aproximație mai mare decît 0,01 unități Sörensen.

Electrodul de hidrogen are marele avantaj că poate fi folosit pe întreaga scară a pH-ului, adică între 0 și 14. Prezintă însă inconvenientul că cere o aparatură mai complicată, din cauza instalației pentru obținerea și purificarea hidrogenului. Inconvenientul cel mai important însă este faptul că nu poate fi folosit în cazul substanțelor care se pot reduce sub acțiunea unui curent de hidrogen gazos.

Electrodul de oxigen. Expresia potențialului electrodului de oxigen, după cum s-a arătat în cap. VIII, este

$$e = e^{\circ}_{O_2,OH^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}$$

și înlocuind a_{OH^-} prin K_{H_2O}/a_{H^+}, unde K_{H_2O} este produsul ionic al apei, se obține

$$e = e^{\circ}_{O_2,H^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \qquad (8)$$

În mod teoretic electrodul de oxigen trebuie să se comporte deci și ca un electrod reversibil față de ionii H^+, adică ar putea fi utilizat ca electrod indicator.

Numeroase încercări făcute au dat rezultate nesatisfăcătoare, deoarece (v. cap. VIII) acest electrod nu este perfect reversibil.

Neluînd în considerare această ireversibilitate, electrodul de oxigen a fost întrebuințat o perioadă de timp la determinarea pH-ului

în soluții oxidante; pentru a obține rezultate mai sigure electrodul de oxigen se etalona în raport cu electrodul de hidrogen.

Electrodul de oxigen se folosește pe scară largă în analiza potențiometrică, unde valorile potențialului de electrod exacte nu au o importanță reală deosebită; în acest caz, sursa de oxigen este aerul atmosferic.

În prezent electrodul de oxigen nu mai este întrebuințat în măsurători de pH; locul său a fost luat de electrodul de sticlă.

Electrodul de chinhidronă. Chinhidrona este o combinație moleculară bine cristalizată de chinonă și hidrochinonă în cantități echivalente; este greu solubilă în apă și se disociază imediat în chinonă și hidrochinonă:

$$C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2 \qquad (9)$$

Sistemul chinonă — hidrochinonă, după cum s-a mai arătat, este un sistem redox clasic, perfect reversibil:

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2\varepsilon$$

sau sub forma generală

$$H_2Q \rightleftarrows Q + 2H^+ + 2\varepsilon. \qquad (10)$$

Potențialul redox al acestui sistem este arătat în cap. VIII:

$$e = e^{\circ}_{ch} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q}{a_{H_2Q}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \qquad (11)$$

în care e°_{ch} este potențialul standard al electrodului de chinhidronă; acest potențial se poate determina după metodele indicate în cap. VII, formînd o pilă fără contact lichid, cu electrodul de hidrogen. Se găsește valoarea $e_{ch} = 0{,}6994$ V, la 25°C.

Ca orice electrod redox reversibil, electrodul de chinhidronă poate fi considerat în același timp un electrod de hidrogen de presiune foarte mică, al cărui potențial este

$$e_H = -\frac{RT}{2F} \ln p_{H_2}$$

în care e_H este egal de fapt la starea standard cu e°_{ch}. Deci

$$0{,}6994 = -\frac{RT}{2F} \ln p_{H_2}$$

de unde rezultă

$$\lg p_{H_2} = \frac{-2 \cdot 0{,}6994}{0{,}05914} = -23{,}7$$

deci $p_{H_2} = 2 \cdot 10^{-24}$ At.

Această proprietate permite electrodului de chinhidronă de a servi în același timp și ca electrod indicator pentru ionii H^+.

Determinarea experimentală. Se introduce soluția de analizat într-un vas mic, se adaugă o cantitate mică de chinhidronă (cîteva centigrame)

și se agită ușor pînă la dizolvare completă; se cufundă în soluție un electrod de platină lucioasă sau un electrod format dintr-o placă mică de aur; potențialul se stabilește în 1—2 min. Se leagă vasul prin intermediul unei punți de sare la un electrod de calomel ca electrod de comparație. Se formează astfel pila (fig. 71):

Electrod de chinhidronă | Soluție H+ (x) | Punte de sare | Electrod de calomel

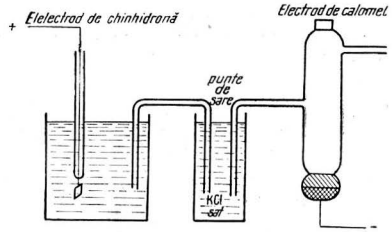


Fig. 71. Schema principială de determinare a *p*H-ului cu electrodul de chinhidronă.

în care electrodul de chinhidronă este totdeauna pol pozitiv pentru $pH \leq 7$, și pol negativ pentru $pH > 7$.

F.e.m. a acestei pile se măsoară la un potențiometru obișnuit.

În funcție de potențialele de electrod, expresia lui E este (în soluție acidă):

$$E = e_{ch} - e_{calom}$$

sau

$$E = e^{\circ}_{ch} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{O}}{a_{H_2O}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - e_{calom}.$$

Deoarece activitățile chinonei și hidrochinonei sînt egale, raportul lor este egal cu 1 și atunci

$$E = e^{\circ}_{ch} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - e_{calom},$$

de unde

$$-\frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = e^{\circ}_{ch} - E - e_{calom}$$

sau

$$-0{,}0001983\ T \lg a_{H^+} = e^{\circ}_{ch} - E - e_{calom}$$

de unde

$$pH = \frac{e^{\circ}_{ch} - E - e_{calom}}{0{,}0001983\ T}. \qquad (12)$$

Deoarece e°_{ch} și e_{calom} sînt constante cunoscute pentru o temperatură dată, măsurînd pe E la potențiometru se obține valoarea pH-ului. Folosind electrodul de calomel saturat, la 25°C, relația (12) devine

$$pH = \frac{0{,}4536 - E}{0{,}05918},$$

iar pentru electrodul de calomel 0,1 n relația (12) devine

$$pH = \frac{0{,}3636 - E}{0{,}05918}.$$

La soluțiile alcaline electrodul de chinhidronă este polul negativ al pilei în raport cu electrodul de calomel; în acest caz, urmînd aceeași metodă de calcul, se găsește pentru determinarea pH-ului, expresia

$$pH = \frac{e^{\circ}_{ch} - e_{calom} + E}{0{,}0001983\ T}. \qquad (13)$$

Surse de erori. Suprafața electrodului de platină trebuie să fie perfect curată și în special să nu aibă urme de grăsimi; de aceea electrodul trebuie curățit înainte de întrebuințare cu acid clorhidric fierbinte, spălat cu apă și uscat la flacără de spirt.

Electrodul de chinhidronă dă rezultate exacte numai pentru soluții cu pH < 8; în soluții mai alcaline se produc erori care pot fi datorite oxidării hidrochinonei cu oxigenul din aer sau disocierii hidrochinonei ca acid.

Reducătorii prea puternici (acidul sulfuros etc.) și oxidanții puternici (acidul hipocloros etc.) reacționează fie cu chinona, fie cu hidrochinona, falsificînd potențialul electrodului.

Electrodul se poate otrăvi, ca și cel de hidrogen; în acest caz se șterge suprafața cu o pulbere fină, se spală și se încălzește la incandescență într-o flacără de alcool (nu în flacără de gaz care ar putea conține compuși cu sulf).

În general, prezența ionilor metalici nu are nici o influență asupra preciziei determinărilor; o acțiune dăunătoare se observă însă în prezența sărurilor de amoniu. Toate sărurile de amoniu și chiar neelectroliții modifică potențialul electrodului de chinhidronă. Acest *efect de sare* este datorit influenței sărurilor de amoniu asupra activității chinonei și hidrochinonei. Cu toate că raportul concentrațiilor c_Q/c_{H_2Q} rămîne constant, valoarea raportului activităților a_Q/a_{H_2Q} poate varia și, în acest caz, conform relației (11), variază și potențialul de electrod, producînd abateri mai mari sau mai mici. Mărimea „erorii de sare" este, în anumite limite, proporțională cu concentrația; ea poate fi pozitivă sau negativă și variază între 0,02 și 0,05 unități Sörensen (pH). Dacă concentrația în sare de amoniu este mai mică decît 0,1 n, eroarea de sare se poate neglija.

În soluțiile conținînd proteine sau produsele lor de descompunere, electrodul de chinhidronă poate da o „eroare proteică".

Electrodul de chinhidronă poate fi utilizat la măsurători de pH și în medii neapoase, ca de exemplu în alcool, acid formic, benzen, amoniac lichid etc.

Electrodul de sticlă. Electrodul de sticlă a fost propus în anul 1911 de Haber și Klemensievici ca electrod indicator în măsurătorile de *p*H și a căpătat cu timpul o mare importanță practică, deoarece poate înlocui cu succes electrodul de hidrogen gazos și electrodul de chinhidronă, în toate cazurile în care aceștia nu sînt utilizabili.[1])

De mult timp este cunoscut faptul că o membrană de sticlă cufundată într-o soluție conținînd ioni H^+ arată un potențial bine definit, care variază în funcție de activitatea ionilor H^+ ai soluției. Electrodul de sticlă poate fi considerat deci ca un electrod reversibil de hidrogen, al cărui potențial poate fi dat de expresia

$$e = e_s^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \qquad (14)$$

în care e_s° este potențialul standard al electrodului de sticlă, adică potențialul electrodului, la 25°C și presiunea de 1 At, într-o soluție în care activitatea ionilor H^+ este egală cu 1. Valoarea e_s° *este funcție de natura sticlei folosite.*

Electrodul de sticlă este construit dintr-o sticlă specială; sticla obișnuită, cum este de exemplu sticla de Turingia, dă erori mari în determinări. Astăzi se folosește curent o sticlă acidă, numită „Corning 015", a cărei compoziție este 72% SiO_2, 22% Na_2O, 6% CaO și care nu trebuie să conțină nici urme de aluminiu și potasiu; ea are o bună conductivitate, un punct de topire relativ scăzut și o solubilitate de 10^{-8} val/cm² în 24 ore (de aceea, compoziția soluțiilor aproape neutre, netamponate, este mult influențată).

A. Pasinski a propus o sticlă cu compoziția următoare: 64% SiO_2, 28% Na_2O și 8% MgO; această sticlă are o rezistență electrică extrem de mică, determinările efectuate avînd o precizie de 0,03—0,05 unități *p*H în intervalul 2 — 9, însă solubilitatea sa este și mai mare decît a sticlei „Corning 015", astfel încît durata de utilizare a unui electrod este de maximum 1—3 luni.

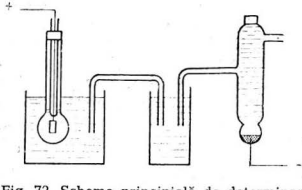


Fig. 72. Schema principială de determinare a *p*H-ului cu electrodul de sticlă.

Forma electrodului de sticlă poate fi foarte diferită; de obicei acest electrod se prezintă în forma unui balon mic de sticlă cu diametrul de 1—2 cm și cu grosimea peretelui cuprinsă între 0,03 și 0,1 mm, cu gîtul lung, însă avînd peretele mai gros și deci mai rezistent (fig. 72). Balonul se umple cu o soluție avînd un *p*H cunoscut și constant; în această soluție se introduce un electrod care ia un potențial determinat în soluția dată.

[1]) v. Electrodul de sticlă în И. Николски, Сборник работ по физической химий, Ленинград 1953.

În acest scop se poate folosi o soluție tampon, de exemplu o soluție de ftalat acid de potasiu 0,005 m, în care se introduce un fir de platină. Se mai poate întrebuința ca „soluție internă" fie KCl 1 n, fie tamponul cu citrat de sodiu al lui Sörensen[1]), iar ca electrod un fir de platină. Tot așa de bine se poate folosi electrodul Ag/AgCl cufundat într-o soluție internă formată din HCl 0,1 n. Balonul este închis etanș la partea superioară.

Se cufundă electrodul astfel format timp de 8—10 zile în apă distilată, în care interval suprafața sa devine proprie pentru determinări.

Teoria electrodului de sticlă. Să considerăm un electrod de sticlă conținînd o soluție internă I, cu *p*H cunoscut și constant, cufundat într-o soluție externă II cu *p*H necunoscut. În soluțiile internă I și externă II se introduc doi electrozi de calomel saturați, astfel ca să se formeze lanțul

$$\underset{a}{\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2\ \text{KCl (sat.)}} \mid \text{Soluția I} \mid \underset{\text{sticlă}}{\text{Soluția II}} \mid \underset{b}{\text{KCl (sat.)}\ \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}} \quad (15)$$

Deoarece potențialele electrozilor de calomel sînt identice, iar potențialele de contact lichid (de difuziune) *a* și *b* sînt neglijabile, f.e.m. a pilei va fi dată numai de diferența de potențial care apare la suprafața membranei de sticlă[2]). Acest potențial de membrană (v. cap. XI) apare întotdeauna cînd o membrană, care separă doi electroliți prezintă o anumită permeabilitate pentru ionii prezenți. O membrană de sticlă menținută mai mult timp în apă capătă o permeabilitate remarcabilă pentru ionii H^+, pe cînd anionii, practic, nu o pot străbate.

Dacă ambele părți ale membranei se pun în contact cu două soluții de concentrații diferite în ioni H^+, datorită potențialelor diferite ale ionilor H^+ aceștia vor migra de la soluția concentrată la soluția diluată. Va apare, deci, ca și la potențialul de contact lichid, o diferență de potențial e_M care stabilește imediat echilibrul electrostatic și care depinde de potențialul chimic al ionilor H^+ din ambele soluții. Se poate deci considera acest potențial al membranei de sticlă ca un potențial static de difuziune, în care numărul de transport al anionului este nul (respectiv $n_{H^+} = 1$). Expresia cantitativă a potențialului de membrană ar fi deci identică cu a potențialului de contact lichid, ținînd seamă că $z = 1$ și $n_{H^+} = 1$; în acest caz se obține

$$e_M = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a^{II}_{H+}}{a^{I}_{H+}} \quad (16)$$

în care a^{II}_{H+} și a^{I}_{H+} reprezintă activitățile ionilor H^+ în soluțiile I și II. În condiții standard relația (16) devine

$$e_M = -0{,}05918\,(\lg a^{II}_{H+} - \lg a^{I}_{H+})$$

[1]) Soluție 0,1 m de citrat disodic, preparată prin dizolvarea a 21,008 g acid citric cristalizat în 200 ml hidroxid de sodiu 1 n și diluată la 1 l.

[2]) Dacă electrozii de conducere din soluțiile internă și externă nu sînt identici, atunci se ține seamă și de diferența de potențial dintre ei.

sau

$$e_M = -0{,}05918\,(p\mathrm{H}^{\mathrm{I}} - p\mathrm{H}^{\mathrm{II}})$$

de unde

$$p\mathrm{H}^{\mathrm{II}} = p\mathrm{H}^{\mathrm{I}} + \frac{e_M}{0{,}05918} \cdot \qquad (17)$$

*p*H-ul căutat este deci proporțional cu f.e.m. a pilei (15). Prin urmare, electrodul de sticlă se comportă ca un electrod de hidrogen.

Electrodul de sticlă este verificat și etalonat în raport cu un electrod de hidrogen, cu ajutorul unei soluții tampon cu *p*H cunoscut. Această verificare este necesară și prin faptul că la electrodul de sticlă apare și un „potențial de simetrie" datorit diferenței de tensiune a membranei de sticlă la interior și exterior. Pentru un electrod de bună calitate acest potențial este de circa 0,2 V; această valoare variază și cu vechimea electrodului.

Din cauza marii rezistențe a membranei de sticlă (10^7—$10^8\Omega$), măsurătorile se fac cu potențiometre avînd un instrument de zero foarte sensibil (un galvanometru foarte sensibil sau un potențiometru cu lămpi electronice ca cel descris la determinarea experimentală a forței electromotoare).

Electrodul de sticlă dă rezultate foarte bune în limitele de *p*H cuprinse între 1 și 10; în soluții mai alcaline probabil că se atacă sticla. În funcție de calitatea sticlei, scara se poate lărgi între $p\mathrm{H} = 1$ și $p\mathrm{H} = 12$. În soluții cu $p\mathrm{H} < 1$ apar de asemenea abateri.

Electrodul de sticlă dă rezultate necorecte în alcool etilic și acid acetic, însă în amestecurile acestor solvenți cu apa rezultatele sînt satisfăcătoare.

Electrozi cu oxizi. Acești electrozi pot fi încadrați în grupa electrozilor de tipul al doilea; ei sînt reversibili în raport cu ionii OH^-. Metalele ai căror ioni reacționează ușor cu apa, formînd hidroxizi greu solubili, pot fi utilizate drept electrozi reversibili de hidrogen pentru măsurări de *p*H într-un domeniu în care metalul nu este direct atacat de acid. Pe aceasta se bazează întrebuințarea în ultimii ani a electrozilor de antimoniu, bismut și arsen în determinări de *p*H.

Electrodul de antimoniu. Potențialul acestui electrod este legat de activitatea ionilor Sb^{3+}, însă în prezența oxidului greu solubil Sb_2O_3 potențialul în soluție apoasă va depinde și de activitatea ionilor OH^- și, implicit, a ionilor H^+, datorită reacției

$$Sb_2O_3 + 3H_2O \rightleftarrows 2Sb(CH)_3 \rightleftarrows 2Sb^{3+} + 6OH^- \qquad (18)$$

de unde rezultă

$$a_{Sb^{3+}} = \frac{K_S}{a^3_{OH^-}} = \frac{K_S}{K^3_{H_2O}} \cdot a^3_{H^+} \qquad (19)$$

în care K_s este constanta de solubilitate a $Sb(OH)_3$ și K_{H_2O} produsul ionic al apei.

După relația (19) potențialul electrodului de stibiu este

$$e_{Sb} = e^{\circ}_{Sb} + \frac{RT}{3F} \ln a_{Sb^{3+}} = e^{\circ}_{Sb} + \frac{RT}{3F} \ln \frac{K_S}{K^3_{H_2O}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

de unde

$$e_{Sb} = e'_{Sb} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = e'_{Sb} - \frac{RT}{0{,}4343\ F} pH \cdot \qquad (20)$$

Prin urmare, potențialul electrodului de antimoniu este, pentru o temperatură dată, o funcție liniară a *p*H-ului soluției, cu panta $RT/0{,}4343\ F$, adică la 25°C cu panta 0,05918 *p*H.

În realitate, rapoartele sînt mult mai complicate, deoarece în afară de Sb_2O_3 apar și alți oxizi de antimoniu ca, de exemplu, SbO și Sb_2O, ale căror domenii de existență depind de presiunea oxigenului în soluție și care reacționînd cu apa formează ioni Sb^{5+}. Deci, la electrod vor avea loc și procese de oxido-reducere ca, de exemplu,

$$3Sb^{5+} + 2Sb \rightleftarrows 5Sb^{3+}$$

În afară de aceasta se pot forma săruri bazice ca, de exemplu, SbOCl în prezența ionilor Cl^- etc. De aici rezultă că starea de echilibru între soluție și fazele solide se stabilește foarte încet, și prin urmare e_{Sb}, K_S și e'_{Sb} nu sînt în fond constante, astfel încît de/dpH nu poate să aibă în întregul domeniu al *p*H-ului valoarea teoretică $RT/0{,}4343\ F$, ceea ce se și observă în fapt. S-a mai stabilit, în sfîrșit, că potențialul electrodului de antimoniu spălat cu acid sau oxigen devine mai pozitiv cu creșterea presiunii oxigenului și că electrodul de antimoniu se comportă în același timp ca un electrod de oxigen, iar potențialul său ajunge probabil la valoarea sa normală prin suprapunerea diverselor transformări, deoarece la electrod pot avea loc și fenomene ireversibile.

Se înțelege, deci, că electrodul de antimoniu dă în general rezultate nesigure la măsurătorile de *p*H și că numai în condiții bine definite (presiunea parțială a oxigenului, suprafața, agitarea electrolitului etc.) se poate lucra în mod reproductibil, deoarece, după cum s-a mai amintit, raportul de/dpH poate să fie diferit în diferite domenii de *p*H.

De obicei, electrodul de antimoniu se obține turnînd din antimoniu topit un bastonaș în prezența aerului; în felul acesta antimoniul se oxidează la suprafață și nu mai este necesar să se adauge Sb_2O_3. La un capăt al bastonașului se fixează o sîrmă cu care se face legătura la potențiometru, iar bastonașul se introduce direct în soluția al cărei *p*H se determină. Potențialul de electrod se măsoară în raport cu electrodul de calomel; potențialele electrozilor de antimoniu diferă între ele, datorită probabil faptului că compoziția lor nu este identică și de aceea electrodul trebuie etalonat cu soluții tampon. În limitele de *p*H cuprinse între 2 și 9, potențialul electrodului de antimoniu corespunde aproximativ cu relația (20); în soluții mai alcaline sau mai acide se observă însă abateri mari, datorită solubilizării oxidului de stibiu în

aceste soluții; de aceea este de preferat să se folosească curbe de etalonare, cu ajutorul cărora, cel puțin în intervalul 2—9, se pot determina precis valorile pH-ului prin interpolarea măsurătorilor în curba de etalonare.

Electrodul de antimoniu se prepară și se manipulează cu ușurință; rezultatele obținute sînt suficient de exacte, astfel încît și-a găsit o bună utilizare practică.

Electrodul de bismut. Acest electrod este de dată mai recentă, însă a început să aibă din ce în ce mai multe utilizări practice (Schwabe; Atanasiu și colab[1]). La fel ca și electrodul de antimoniu, el este un electrod cu oxid al cărui potențial, în funcție de ionii H^+, este

$$e_{Bi} = e^{\circ}_{Bi} - \frac{RT}{0{,}4343\ F}\ pH\ .$$

Datorită reacțiilor secundare se observă numeroase abateri de la această relație; după Schwabe, relația cea mai convenabilă este

$$E = 0{,}1462 - 0{,}05073\ pH \text{ (la } 20^{\circ}C) \qquad (21)$$

care dă rezultate foarte bune în soluții tamponate, în domeniul de pH cuprins între 3 și 14; în această relație E reprezintă f.e.m. a pilei formată din lanțul

Electrod de bismut | Soluție H^+ (x) | Electrod de calomel saturat

Tot după Schwabe, o relație convenabilă este

$$E = 0{,}094 - 0{,}046\ pH \qquad (22)$$

care totuși pare mai exactă decît relația (21), mai ales în domeniul neutru.

Electrodul de bismut se obține turnînd un bastonaș din bismut topit sub vid, sau prin electroliza unei soluții de perclorat de bismut, depunînd bismutul pe o vergea de grafit. Înainte de utilizare, electrozii sînt foarte bine lustruiți. Atît electrodul de bismut cît și cel de antimoniu nu dau *efectul de sare*.

Cu ajutorul electrodului de bismut se obțin indicații bune în mediu alcalin, unde ceilalți electrozi nu pot atinge întreg domeniul de pH.

B. DETERMINAREA COLORIMETRICĂ

Determinarea colorimetrică a exponentului pH. Pentru măsurători mai rapide însă mai aproximative, sau în lipsa unui dispozitiv electrometric, se folosește adesea metoda colorimetrică. Această metodă se bazează pe proprietatea anumitor indicatori de culoare de a-și schimba culoarea într-un anumit interval de pH.

Se cunosc mai multe metode colorimetrice, ca de exemplu metoda cu soluții tampon, metoda penei (Bjerrum), metoda furculiței, care se găsesc descrise pe larg în manualele de specialitate.

[1]) Revista de chimie, ASIT, nr. 12, 1955, p. 654—658.

În prezent se utilizează ca indicatori de *p*H un mare număr de substanțe colorate; în tabela 51 se indică cei mai utilizați indicatori.

Tabela 51

Indicatori de *p*H

Indicatorul	Domeniul de utilizare al *p*H-ului	Variația culorii	*pK*
Albastru-timol	1,2 — 2,8	roșu — galben	1,51
Metilorange	3,1 — 4,4	roșu — galben	3,7
Albastru-bromfenol	3,0 — 4,6	galben — albastru	3,98
Verde-bromcrezol	3,8 — 5,4	galben — albastru	4,67
Roșu-metil	4,8 — 6,3	roșu — galben	5,1
Roșu-clorfenol	4,8 — 6,4	galben — roșu	5,98
Roșu-bromfenol	5,2 — 6,8	galben — roșu	6,16
Purpur-bromcrezol	5,2 — 6,8	galben — purpuriu	6,3
Albastru-bromtimol	6,0 — 7,6	galben — albastru	7
p-Nitrofenol	5,6 — 7,6	incolor — galben	7,1
Roșu-fenol	6,8 — 8,4	galben — roșu	7,9
Roșu-crezol	7,2 — 8,8	galben — roșu	8,3
Purpur-metacrezol	7,4 — 9,0	galben — purpuriu	8,32
Albastru-timol	8,0 — 9,6	galben — albastru	8,9
Cresolftaleină	8,2 — 9,8	incolor — roșu	9,4
Fenolftaleină	8,3 — 10,6	incolor — roșu	9,4
Timolftaleină	9,2 — 10,6	incolor — albastru	9,4
Galben-alizarină	10,0 — 12	galben — liliachiu	—
Nitramină	11,0 — 13	incolor — brun-portocaliu	—

Soluții tampon. Se numește soluție tampon un sistem chimic care tinde să mențină constant *p*H-ul soluției, cînd se adaugă sistemului o bază sau un acid. Pentru a îndeplini aceste condiții, o soluție tampon trebuie să poată fixa sau elibera cantități importante de ioni H^+; ea este formată din doi constituenți care intră alternativ în funcțiune, unul cînd ionii H^+ sînt introduși din afară în sistem, altul, cînd din soluție se scot ioni H^+. Unul din constituenți fixează deci ioni H^+, celălalt cedează ioni H^+.

Astfel, dacă la o soluție care conține un amestec de CH_3COOH și CH_3COONa se adaugă o cantitate mică de HCl, se formează acid acetic și clorură de sodiu; dacă se adaugă KOH se formează acetat de potasiu, prin neutralizarea unei părți de acid acetic. În ambele cazuri aciditatea amestecului rămîne aceea a unui acid slab și a sării sale neutre, prin tamponarea efectului acidului sau bazei adăugate.

O soluție tampon slab bazică se poate forma dintr-un amestec de amoniac diluat și din clorură de amoniu.

Acțiunea de tamponare a unei soluții reprezintă deci rezistența sa la variațiile de concentrație în ioni H^+, prin adăugare de acid, de bază sau prin diluare; fenomenul se datorește înglobării ionului H^+ într-un compus puțin disociat.

Se presupune că se adaugă unei soluții oarecare (acidă, bazică, neutră) o cantitate mică de bază; fie *db* cantitatea de bază adăugată,

în echivalenți-gram la litru, și fie dpH variația corespunzătoare a pH-ului soluției. Raportul

$$\beta = \frac{db}{dp\text{H}} = \frac{d[\text{OH}^-]}{dp\text{H}} = -\frac{d[\text{H}^+]}{dp\text{H}} \qquad (23)$$

se numește *puterea de tamponare* a soluției.

Dar

$$p\text{H} = -\lg[\text{H}^+] = -\frac{\ln[\text{H}^+]}{2{,}302}$$

de unde $dp\text{H} = -\frac{d\ln[\text{H}^+]}{2{,}303}$

și înlocuind în relația (23) se obține:

$$\beta = 2{,}303\frac{d[\text{H}^+]}{d\ln[\text{H}^+]} = 2{,}303[\text{H}^+]. \qquad (24)$$

Cercetarea curbelor de titrare poate da o imagine calitativă a puterii de tamponare a soluțiilor formate din amestecul unei baze (sau acid) și una din sărurile sale.

În cazul unui acid tare cum este HCl, pH-ul variază foarte repede cu adăugarea de bază; puterea de tamponare este deci foarte slabă și aceasta cu atît mai mult, cu cît soluția este mai concentrată. În cazul unui acid slab ca, de exemplu, acid acetic 0,1 n, se constată, din contra, că amestecul acid acetic — acetat de sodiu este un tampon foarte bun pentru valorile pH cuprinse între 3 și 6 și mai puțin bun pentru valorile pH cuprinse între 6 și 12. (A se urmări și compara cu curbele de neutralizare a unui acid tare și a unui acid slab). Tot din curbele de neutralizare se constată că amestecul acid acetic — acetat de amoniu este un tampon mai bun decît amestecul acid acetic — acetat de sodiu; în întregul domeniu de pH.

Să considerăm, de exemplu, soluția tampon de acid acetic — acetat de sodiu; se poate pleca de la ecuația de neutralizare a lui Henderson:

$$p\text{H} = pK_d^* + \lg\frac{\text{sare}}{\text{acid}} + \lg f_{A^-}$$

pusă sub forma

$$p\text{H} = pK_d^* + \lg\frac{b}{a-b} + \lg f_{A^-}$$

unde a este concentrația totală a acidului și b — cantitatea de bază adăugată, iar K_d^* constanta de disociere. Dacă se admite că f_{A^-} rămîne constant cînd se adaugă o cantitate mică de acid sau bază, se găsește diferențiind:

$$d\,p\text{H} = d\lg\frac{b}{a-b} = \frac{1}{2{,}302}\,d\,\ln\frac{b}{a-b} = \frac{1}{2{,}302}\,\frac{a}{b(a-b)}\,db,$$

de unde:

$$\frac{db}{d\,p\text{H}} = \beta = 2{,}302\,\frac{b(a-b)}{a}\,.$$

Se poate considera că activitatea ionilor hidrogen este

$$a_{H^+} = K_d^* \frac{a-b}{b f_{A^-}}.$$

În acest caz, expresia lui β devine:

$$\beta = \frac{2{,}302a\, K_d^* f_{A^-} \cdot a_{H^+}}{(a_{H^+} \cdot f_{A^-} + K_d^*)^2}.$$

Dacă tăria ionică a soluției este slabă, se poate considera că $f_{A^-} = 1$, $a_{H^+} = [H^+]$ și $K^*_d = K_d$; în acest caz

$$\beta \approx \frac{2{,}302a\, K_d\, [H^+]}{([H^+]+K_d)^2}. \qquad (25)$$

Dacă se studiază variația puterii de tamponare în funcție de pH, se obține o curbă care are un maxim în punctul de semineutralizare și un minim în punctul de echivalență; în adevăr, derivata $\frac{ab}{d\ pH}$ se anulează pentru $[H^+] = K_{H_2O}$ și $a = b$. Porțiunea de curbă *BCD* (fig. 73) reprezintă puterea de tamponare a acidului acetic 0,2 m la care se adaugă progresiv hidroxid de sodiu. Dacă dincolo de punctul de neutralizare se continuă adăugarea de hidroxid de sodiu, puterea de tamponare a amestecului acetat—hidroxid de sodiu este dată de ramura *DE*. Din contra, dacă se adaugă un acid tare la acidul acetic 0,2 m, puterea de tamponare este reprezentată prin ramura *BA* din fig. 73; din această figură rezultă mai bine decît dintr-o curbă de titrare că în vecinătatea punctului *C* (punctul corespunzător semineutralizării) amestecul acid acetic — acetat de sodiu poate fi considerat tampon.

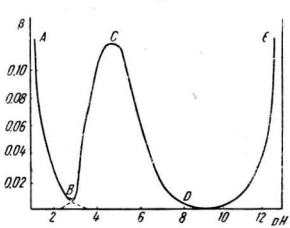


Fig. 73 Variația puterii de tamponare în funcție de pH:
C — punctul de semineutralizare.

Se cunosc numeroase soluții tampon care dau rezultate foarte bune în practică pentru toată scara pH. Astăzi se folosesc următoarele zece soluții care, prin amestecare între ele, pot da serii de amestecuri tampon care să acopere toată scara: acid clorhidric 0,1 n; acid clorhidric 0,2 n; glicocol 0,1 n (7,505 g glicocol + 5,85 g NaCl la 1 l); ftalat acid de potasiu 0,2 m (40,836 g/l); citrat de sodiu 0,1 m (21,008 g acid citric monohidrat + 200 ml NaOH 1 n la 1 l); hidroxid de sodiu 0,1 n; hidroxid de sodiu 0,2 n; fosfat de potasiu primar KH_2PO_4 1/15 m (9,078 g/l); fosfat de sodiu secundar $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ 1/15 m (11,876 g/l); borat de sodiu 0,2 m (12,404 g acid boric + 100 ml NaOH 1 n la 1 l).

Indicatori universali. Așa cum se vede din tabela 51, domeniul în care poate fi utilizat un indicator de culoare este limitat între 1 sau 2 unități *p*H; de aceea, înainte de a se face determinarea cantitativă precisă a *p*H-ului unei soluții, este necesar să se delimiteze întîi acest domeniu aproximativ, pentru ca apoi să se facă măsurătoarea cantitativă cu indicatorul cel mai potrivit. În acest scop se folosesc așanumiții indicatori universali.

Un indicator universal este format dintr-un amestec de mai mulți indicatori astfel aleși, încît culorile lor să nu se mascheze reciproc; acești indicatori dau o serie de schimbări de culoare într-un domeniu de *p*H cuprins între 3 și 11.

Un indicator universal simplu și comod se poate obține amestecînd în volume egale soluții 0,1% roșu-metil, roșu-naftolftaleină, timolftaleină, fenolftaleină și albastru-bromtimol; schimbările de culoare ale acestui indicator, în funcție de *p*H-ul soluției, sînt:

*p*H-ul	4	5	6	7	8	9	10	11
Culoarea	roșu	roșu-portocaliu	galben	galben-verde	verde	albastru-verde	albastru-violet	roșu-violet

Un alt indicator universal se obține dizolvînd în 500 ml alcool 0,1 g fenolftaleină, 0,2 g roșu-metil, 0,3 g galben-metil (dimetilaminoazobenzen), 0,4 g albastru-bromtimol, 0,5 g timol și apoi se adaugă NaOH pînă la culoare galbenă. Schimbările de culoare, în funcție de *p*H, sînt aceleași ca mai sus:

*p*H-ul	2	4	6	8	10
Culoarea	roșu	portocaliu	galben	verde	albastru

Pentru determinări aproximative industriale poate fi folosit numai indicatorul universal, fără a se mai face și a doua măsurătoare cu un indicator cu domeniu limitat.

C. NEUTRALIZĂRI

Neutralizarea acizilor și a bazelor. Măsurătorile de *p*H indică *aciditatea actuală* a unei soluții; aciditatea totală se determină prin titrare în prezența unui indicator de culoare. Măsurători mai precise se obțin cu ajutorul determinărilor de *p*H.

Metoda se reduce de fapt la o titrare potențiometrică cu ajutorul unui electrod indicator de hidrogen, în care se observă variația concentrației în ioni H^+ (*p*H) cînd se adaugă soluției o bază sau un acid.

Deci nu se urmărește determinarea *p*H-ului soluției la o anumită concentrație, ci se construiește curba de titrare în funcție de variația *p*H-ului în timpul titrării. Curba de titrare este identică cu curba obținută la titrarea electrometrică, prezentînd un punct de inflexiune care corespunde cu punctul de neutralizare. Se pot prezenta mai multe cazuri, după tăria acidului sau a bazei care se titrează.

1. *Titrarea unui acid tare cu o bază tare.* Cînd se adaugă cu încetul o bază tare la un acid tare se poate calcula variaţia *p*H-ului în timpul titrării; acidul, baza şi sarea formată fiind electroliţi tari, pot fi consideraţi complet disociaţi. Singurul echilibru care există în soluţie este datorit disociaţiei apei:

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O.$$

Produsul ionic al apei $K_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 10^{-14}$, la 25°C.

Se presupune că se titrează 100 ml HCl 1 n cu o soluţie de NaOH 1 n. Dacă se consideră în primă aproximaţie activitatea egală cu concentraţia, variaţia exponentului *p*H în timpul titrării, în funcţie de numărul de mililitri reactiv adăugat, este reprezentată în tabela 52.

Tabela 52

Variaţia *p*H-ului la titrarea unui acid tare cu o bază tare

NaOH 1 n ml	HCl neneutralizat %	$[H^+]$ ioni-g/l	*p*H
0	100	10^{-1}	1
50	50	$5 \cdot 10^{-2}$	1,3
90	10	10^{-2}	2
99	1	10^{-3}	3
99 9	0,1	10^{-4}	4
100	0	10^{-7}	7
100,1	—	10^{-10}	10

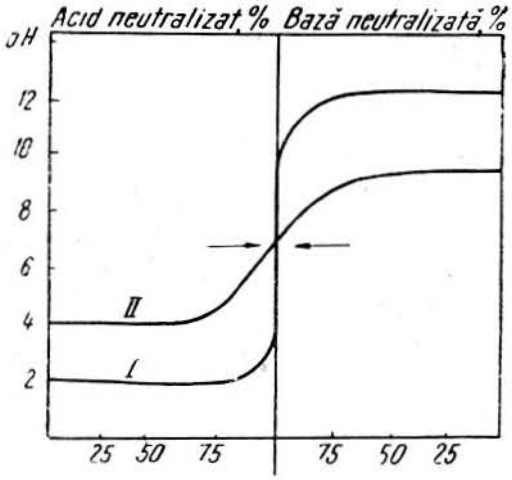


Fig. 74. Curba de titrare a unui acid tare cu o bază tare:
I — soluţii 1 n; *II* — soluţii 10^{-4} n.

Cînd se adaugă soluţiei 99,9 ml NaOH, în soluţie mai rămîne neneutralizat 0,1% HCl, ceea ce dă *p*H = 4. Prin adăugarea suplimentară de 0,1 ml NaOH se produce neutralizarea totală şi atunci $a_{H^+} = a_{OH^-} = 10^{-7}$, astfel încît *p*H-ul soluţiei atinge valoarea 7. O nouă adăugare de 0,1 ml bază face să salte *p*H-ul la 10; în jurul punctului de neutralizare se produce deci un salt brusc al *p*H-ului, care se poate explica, ca şi la titrarea potenţiometrică, prin creşterea foarte mare a valorii de/dx. Variaţia bruscă a *p*H-ului arată deci punctul de echivalenţă. Curba de titrare *I*, aşa cum se vede din fig. 74, este o curbă în *S*, cu un punct de inflexiune bine pronunţat, avînd tangenta verticală, în timp ce tangentele ramurilor de la capetele curbei sînt aproape orizontale. Distanţa dintre cele două ramuri, care corespunde aproximativ cu saltul de potenţial, depinde de concentraţia iniţială a acidului.

Curba *II* reprezintă neutralizarea unui acid mai diluat, 10^{-4} n, cu soluţie de NaOH de acelaşi titru; aspectul general al curbei este identic cu al curbei I, însă variaţia *p*H-ului este mai puţin accentuată.

În cele de mai sus s-a presupus activitatea egală cu concentraţia şi variaţia volumului în timpul titrării neglijabilă; această ipoteză se

aplică numai soluțiilor diluate. Dacă se lucrează la tărie ionică constantă, introducînd în soluția de titrat o sare neutră a cărei concentrație este mare în raport cu aceea a acidului, coeficienții de activitate ai ionilor rămîn constanți în timpul titrării. Se demonstrează, ca și în cazul precedent, că punctul de echivalență se confundă cu punctul de inflexiune. Cînd tăria ionică nu este constantă, coeficienții de activitate ai ionilor variază în timpul titrării, iar punctul de echivalență se deplasează în raport cu punctul de inflexiune al curbei de titrare, și aceasta cu atît mai mult, cu cît variația coeficienților de activitate ai ionilor este mai mare.

Variația mare a volumului în timpul titrării se evită folosindu-se un reactiv cu o concentrație mult mai mare decît a soluției de analizat.

Dacă se titrează o bază tare cu un acid tare, se obține o curbă în *S* tot așa de bine pronunțată însă simetrică cu aceea reprezentată în fig. 74.

2. *Titrarea unui acid slab cu o bază tare*, sau invers, a unui acid tare cu o bază slabă. În acest caz vor fi în soluție două echilibre. Curba, mai puțin netă decît în cazul precedent, are două puncte de inflexiune, cum se vede în fig. 75; această curbă este mult diferită de curba de titrare a acizilor tari cu baze tari, deoarece:

a) Tangenta la origine nu este orizontală.

b) Curba are două puncte de inflexiune: primul corespunde punctului de semineutralizare, iar *p*H-ul permite să se calculeze constanta de ionizare a acidului; în jurul acestui punct *p*H-ul variază puțin. Al doilea punct corespunde cu neutralizarea completă și *p*H-ul variază brusc; acesta corespunde cu punctul de echivalență.

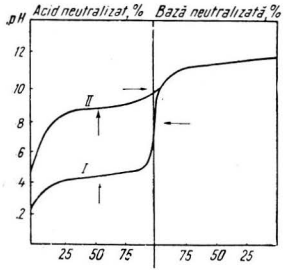


Fig. 75. Curba de titrare a unui acid slab cu o bază tare :
I — soluție mai concentrată; *II* — soluție diluată.

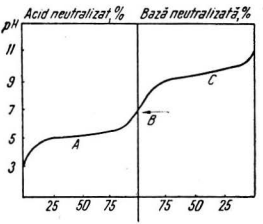


Fig. 76. Curba de titrare a unui acid slab cu o bază slabă.

Pentru un acid mai diluat forma generală a curbei este aceeași, însă punctul de plecare începe mai sus în scara *p*H-ului; primul punct de inflexiune se produce pentru același *p*H, iar al doilea, pentru un *p*H superior celui precedent.

Curba *II* din fig. 75 reprezintă titrarea a 100 ml acid 0,1 n, mai slab decît acidul acetic ($K_a = 10^{-9}$), cu NaOH 0,1 n. Variația *p*H-ului în jurul punctului de echivalență este cu atît mai slabă, cu cît soluția este mai diluată sau cu cît acidul este mai slab.

3. *Titrarea unui acid slab cu o bază slabă.* În acest caz se pot suprapune în soluție trei echilibre, care provin din disociația bazei, din disociația acidului și din disociația sării formate cînd aceasta nu este complet disociată. Primele două echilibre sînt în general preponderente; de aceea, pentru simplificarea calculului se poate considera sarea ca complet disociată.

Fig. 76 arată aspectul curbei de titrare în cazul unui acid slab, titrat cu o bază slabă. Punctul de inflexiune este și mai slab decît în cazul titrării unui acid slab cu o bază tare, însă se găsește în jurul valorii *p*H = 7. Cele două ramuri ale curbei sînt în acest caz simetrice, deoarece cînd $K'_a = K'_b$ punctele de semineutralizare *A* și *C* sînt simetrice unul față de altul în raport cu punctul de echivalență *B*.

CAPITOLUL XI

FENOMENE ELECTROCINETICE

A. GENERALITĂȚI

Cînd curentul electric străbate o soluție, în afară de electroliză el poate provoca migrarea ionilor și alte fenomene de transport, urmînd legi speciale, cum sînt *electroforeza* și *electroosmoza*. Aceste fenomene, specifice stării coloide, dispersiilor și dielectricilor în general, sînt considerate ca manifestări electrocinetice la suprafața de contact a doi dielectrici, datorită diferenței de potențial (potențial electrocinetic) care se creează la limita lor de contact. Sub influența unui cîmp electric, dielectricul încărcat se va deplasa spre polul de sarcină contrară.

Fenomenul de migrare a particulelor disperse într-un lichid, sub acțiunea cîmpului electric, este numit *electroforeză*. Fenomenul de transport al lichidului printr-un corp solid, poros și neconducător, sub acțiunea unui cîmp electric, se numește *electroosmoză;* electroosmoza se poate observa cu diafragmele cele mai diferite ca, de exemplu; sticlă sau cuarț pulverizat, diafragme de azbest, porțelan poros, mătase etc., iar lichidul poate fi oricare solvent, de exemplu apă, alcool etilic sau metilic, glicerină, nitrobenzen, acetonă, piridină etc.

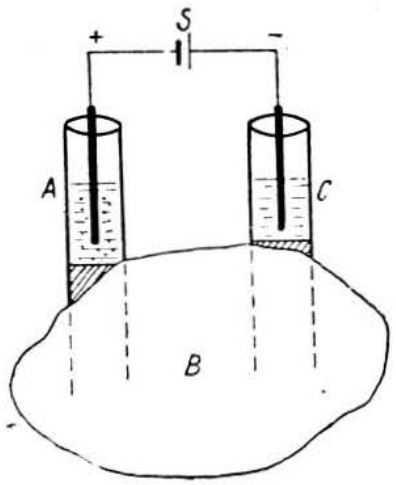


Fig. 77. Experiența lui Reiss:
A — tub de sticlă în jurul anodului; *B* — bloc de argilă umedă; *C* — tub de sticlă în jurul catodului; *S* — sursă de curent.

Primele observări și studii asupra fenomenelor electrocinetice au fost făcute de fizicianul rus F. F. Reiss în anul 1807. El a pus în evidență cele două fenomene electrocinetice prin trecerea unui curent continuu de tensiune ridicată între doi electrozi implîntați într-un bloc de argilă umedă (fig. 77). După un timp oarecare, în tubul de sticlă care înconjoară catodul se ridică nivelul apei (electroosmoză), iar în tubul care înconjoară anodul se adună particule fine de argilă (electroforeză).

Cercetări ulterioare au arătat că sub acțiunea cîmpului se deplasează nu numai particulele de argilă, dar și alte suspensii, precum și particulele coloidale ale celor mai diferite substanțe; toate aceste cercetări au arătat prezența sarcinilor electrice la particulele coloidale.

În experiența lui Reiss, deplasarea reciprocă între faza lichidă și faza solidă a fost provocată de un cîmp electric exterior. Mai tîrziu au

fost descoperite fenomenele inverse electroosmozei și electroforezei; astfel, cînd un lichid curge printr-o capilară (sub acțiunea presiunii) se observă că la capetele capilarei ia naștere o diferență de potențial, numită *potențial de curgere*. Același potențial ia naștere și pe fețele opuse ale unei diafragme, dacă prin aceasta este forțat să treacă un lichid. Acest fenomen este inversul electroosmozei; la electroosmoză diferența de potențial exterior determină mișcarea lichidului, iar aici mișcarea lichidului condiționează apariția diferenței de potențial.

Pe de altă parte, dacă particulele solide ale unei suspensii se depun repede la fundul vasului, ia naștere o diferență de potențial între suprafața superioară și cea de la fundul lichidului, numită *potențial de sedimentare*. Fenomenul acesta este opus electroforezei. În cazul electroforezei mișcarea particulelor solide în soluție se făcea sub impulsul potențialului exterior, iar aici deplasarea reciprocă a fazelor determină diferența de potențial.

Fenomenele electrocinetice cuprind deci două serii de procese reversibile.

Mult timp s-a considerat că electroforeza este un fenomen unilateral și prin aceasta s-ar deosebi principial de electroliză; în prezent se consideră electroforeza ca fenomen bilateral, ca și electroliza, deosebirea constînd în faptul că la electroforeză se deplasează spre unul din electrozi mase mari, macromoleculare, încărcate electric, iar spre celălalt electrod, numai așa-numiții *contraioni*.

Sarcina electrică a fazelor în contact. Fenomenele electrocinetice se explică prin prezența unui strat dublu electric la limita de separare între cele două faze solid-lichid, care în consecință determină o diferență de potențial între cele două faze. Conform legii lui Cohen, *cînd două substanțe diferite sînt în contact, cea cu constanta dielectrică mai mare se încarcă pozitiv, pe cînd cealaltă substanță, cu constanta dielectrică mai mică, se încarcă negativ; diferența de potențial care ia naștere este proporțională cu diferența constantelor dielectrice*. Astfel, de exemplu, sticla ($D = 5 \ldots 10$) în apă ($D = 81$) se încarcă negativ, în timp ce apa se încarcă pozitiv. Sticla în terebentină ($D \approx 2$) se încarcă pozitiv și terebentina — negativ; în general, însă, diferența de potențial dintre două substanțe cu constantă dielectrică mică este neglijabilă. Apa, care are o constantă dielectrică foarte mare, se încarcă, în general, pozitiv față de majoritatea substanțelor solide.

Legea lui Cohen nu se aplică decît în cazul lichidelor pure în contact cu solide dielectrice; în cazul substanțelor bune conducătoare (metale) sau la soluții de electroliți, fenomenul este influențat și de alți factori.

Originea sarcinii electrice. Originea sarcinii electrice se explică prin adsorbția selectivă a ionilor de către faza solidă. Semnul sarcinii depinde de adsorbția relativă între cationi și anioni; dacă faza solidă adsoarbe mai mulți anioni, ea se încarcă negativ, și invers. Teoria este sprijinită experimental de faptul că o schimbare a caracterului de adsorbție influențează fenomenele electrocinetice.

Teoria adsorbției admite că fiecare electrolit are o *putere de adsorbție specifică*, pentru un ion dat, care depinde de caracterul suprafeței solidului, de temperatură, de concentrația ionului respectiv în soluție, precum și de prezența celorlalți ioni în soluție sau adsorbiți ulterior de solid. Cînd concentrația ionilor în lichid este mică, adsorbția și electroosmoza sînt slabe; experimental se dovedește că lichidele slab disociate prezintă o electroosmoză slabă.

Un caz particular foarte important îl prezintă apa pură, care deși este slab disociată provoacă o electroosmoză puternică prin foarte multe diafragme solide, ceea ce se explică prin adsorbția preferențială a ionilor formați prin autoionizarea apei, precum și prin dizolvarea solidului în apă. Deoarece cele mai multe solide se încarcă negativ în raport cu apa, se admite că ionii OH^- sînt adsorbiți preferențial. Prin urmare, potențialul unui solid în raport cu apa pură se datorește capacității de adsorbție selectivă a solidului pentru ionii H^+ și OH^- ai apei, precum și faptului că ionii formați prin dizolvarea solidului (chiar în cantitate mică) sînt puternic adsorbiți.

Teoria expusă poate fi considerată corectă în cazul fenomenelor electrocinetice în apă și în soluții ionizate oricît de slab; ea nu poate explica însă sursa sarcinii electrice în cazul unei faze solide în contact cu un lichid neionizat. În aceste cazuri, originea sarcinii electrice trebuie căutată în orientarea moleculelor de lichid pe suprafața sau în interiorul fazei solide. Această orientare depinde de natura celor două faze, ținînd seamă că un electrolit dizolvat în lichid poate mări sau scădea această sarcină prin adsorbție selectivă.

B. TEORIA STRATULUI DUBLU ELECTRIC

Adsorbția selectivă a ionilor de către corpul solid (perete sau particulă) conduce, după cum s-a arătat, la formarea unui strat dublu electric datorit atracției electrostatice dintre ionii adsorbiți și ionii cu sarcină contrară rămași în soluție; acest strat dublu electric dă naștere la o diferență de potențial. Stratul dublu electric care ia naștere la limita solid-lichid este reprezentat prin două fețe paralele una față de alta, formînd în primă aproximație un condensator electric. În legătură cu formarea stratului dublu electric au fost propuse succesiv mai multe teorii.

Teoria lui Helmholz. Stratul dublu electric poate forma un condensator plan, cilindric sau sferic (particulă în suspensie).

Să considerăm cazul cînd stratul dublu electric reprezintă un condensator plan. Fie *AB* suprafața plană pe care sînt adsorbiți, de exemplu, cationii; datorită forțelor electrostatice, la distanța δ, avînd ordinul de mărime al moleculelor, se situează anionii pe suprafața *DC* în interiorul lichidului (fig. 78). Se obține astfel un condensator plan în care suma sarcinilor electrice ale cationilor este egală cu cea a anionilor.

Helmholz stabilește că diferența de potențial a stratului dublu electric este dată de expresia

$$\varphi = 9 \cdot 10^{11} \frac{4\pi\rho_s\delta}{D} \text{ [V]} \qquad (1)$$

în care ρ_s este densitatea pe suprafață a sarcinilor electrice, δ — distanța, în cm, dintre cele două armături și D — constanta dielectrică a lichidului.

Distribuția diferenței de potențial într-un astfel de strat dublu electric este reprezentată în fig. 79, în care AB este suprafața metalu-

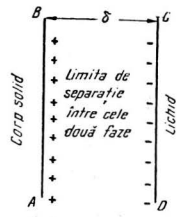


Fig. 78. Principiul teoriei stratului dublu electric după Helmholz:
AB — suprafața plană de adsorbție; *DC* — suprafața ipotetică în interiorul soluției, formată de ionii de semn contrar; δ — distanță de ordinul de mărime al moleculelor.

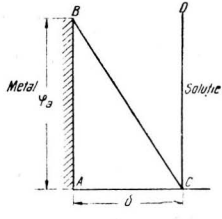


Fig. 79. Repartiția diferenței de potențial în stratul dublu electric al lui Helmholz:
AB — suprafața solidului; *CD* — suprafața lichidului la limita de separație; δ — grosimea stratului dublu electric; φ_a — diferența de potențial metal-soluție.

lui, *CD* — suprafața lichidului la limita de separație cu metalul, δ — grosimea stratului dublu electric și φ_a — diferența de potențial între metal și soluție, respectiv dintre suprafețele *AB* și *CD*.

Diferența de potențial variază liniar între limitele stratului dublu, devenind constantă în momentul cînd s-a ajuns la suprafața lichidului în care sînt concentrați ionii de semn contrar celor adsorbiți de faza solidă.

În cazul unui condensator sferic se obține

$$\varphi = 9 \cdot 10^{11} \frac{E}{Dr}, \qquad (2)$$

în care r este raza condensatorului, iar $E = D\zeta r$.

Teoria lui Helmholz, în care imaginea stratului dublu electric este simplificată, este exactă numai în soluții concentrate de electroliți și la densități mari de curent. Helmholz explică apariția stratului dublu electric numai datorită forțelor electrostatice. În sfîrșit, teoria lui Helmholz nu explică fenomenele care se petrec în interiorul soluției la

limita de contact și nu arată apariția potențialului electrocinetic specific dielectricilor.

Teoria lui Gouy. După acest cercetător stratul dublu electric are următoarea structură. Pe suprafața fazei solide *AB* (fig. 80) se fixează prin adsorbție un anumit fel de ioni, de exemplu cationi; la distanța δ_1, avînd ordinul de mărime al moleculei, se află stratul ionilor de semn contrar, după care urmează un strat difuz cu grosimea δ_2, așezat

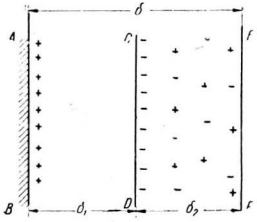


Fig. 80. Stratul dublu electric în teoria lui Gouy:
AB — suprafața solidului; *CD* — suprafața imaginară a ionilor de semn contrar; *EF* — suprafața limită imaginară a stratului difuz.

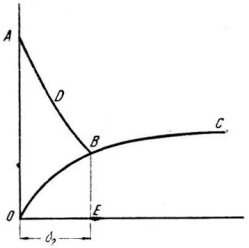


Fig. 81. Distribuția densității sarcinilor în stratul difuz:
ADBC — curba distribuției densității sarcinilor negative; *OBC* — distribuția sarcinilor pozitive.

între suprafețele imaginare *CD* și *EF*, în care anionii și cationii sînt așezați în mod neregulat.

În stratul de lichid, la limita cu faza solidă (pe suprafața *DC*), concentrația anionilor este maximă, apoi descrește și devine egală cu concentrația cationilor la distanța unde tensiunea cîmpului electric format de cationii adsorbiți pe suprafața fazei solide este nulă. Concentrația cationilor în stratul difuz variază de la zero, la suprafața de separație a fazei lichide, pînă la concentrația maximă, în locul unde tensiunea cîmpului electric format de cationii adsorbiți de faza solidă devine nulă.

Distribuția anionilor și a cationilor în stratul difuz este determinată, pe de o parte, de acțiunea cîmpului electric format de cationii adsorbiți pe suprafața fazei solide, iar pe de altă parte, de agitația termică a anionilor și a cationilor în stratul difuz; stratul de volum difuz este în echilibru dinamic cu restul soluției. Distribuția densității sarcinilor în stratul difuz se poate vedea în fig. 81, în care pe ordonată este reprezentată densitatea sarcinilor electrice, iar pe abscisă, distanța de la suprafața *DC* a fazei lichide spre interiorul soluției. Dacă pe ordonată se ia densitatea anionilor, se obține curba *ADBC*, care dă distribuția densității sarcinilor negative, în timp ce *OBC* reprezintă distribuția sarcinilor pozitive; în punctul *B* cele două curbe se întîlnesc, ceea ce corespunde în abscisă cu distanța δ_2.

Dacă pe abscisă se ia distanța de la suprafața fazei solide spre interiorul soluției, și pe ordonată, potențialul care corespunde acestei distanțe, atunci distribuția potențialului în stratul dublu electric va fi reprezentată de curba *ABC* (fig. 82), în care φ_0 este potențialul fazei solide, φ — potențialul fazei lichide la limita de separație față de faza solidă și φ_∞ potențialul soluției în adîncime.

Diferența de potențiale în cazul cînd abscisa este egală cu zero, adică la limita solid-lichid, respectiv $AO - OM = AO - L_1B_1 = \varphi_0 - \varphi_\infty$, a fost numită *potențial termodinamic* e. Diferența de potențiale în stratul difuz pe distanța δ_2, adică $LB - LM_1 = LB - L_1B_1$ a fost numită *potențial electrocinetic* ζ.

Stratul dublu electric format din suprafața fazei solide și stratul de volum difuz a fost numit *strat dublu electric difuz.*

Teoria lui Gouy a fost completată de Stern și mai tîrziu de Miller.

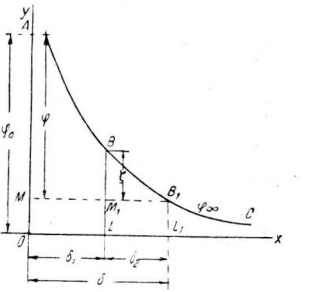


Fig. 82. Distribuția diferenței de potențial în stratul dublu electric după Gouy:
ABC — curba variației potențialului în interiorul stratului dublu electric.

Teoria lui Stern admite că stratul dublu electric la limita solid-lichid este format din două părți: un strat avînd grosimea de ordinul de mărime al moleculei, fixat la suprafață, iar al doilea, difuz, din cauza mișcării termice, și răspîndit la o distanță oarecare. Căderea de potențial în primul strat este bruscă, iar în al doilea strat are loc conform ecuației exponențiale de forma $\varphi = A\,e^{-kx}$ dedusă pe baza principiului lui Boltzmann. Dacă se notează cu *A* potențialul fazei solide, iar cu *B* potențialul în profunzime, căderea potențialului în domeniul *A* și *B* se poate produce fie după curba *I*, fie după curba *II*, în funcție de natura moleculelor și ionilor din soluție (fig. 83). În ambele cazuri linia *AC* reprezintă o cădere bruscă a potențialului în partea fixă a stratului dublu electric, iar linia *CB* arată variația treptată a potențialului în stratul difuz. Potențialul electrocinetic este egal cu diferența potențialelor între părțile fixă și mobilă ale stratului dublu, adică variația potențialului de la *C* la *B* notat în ambele cazuri cu ζ. Independența potențialului reversibil (termodinamic) de potențialul electrocinetic este condiționată de faptul că, în acest caz, căderea de potențial în stratul dublu electric constă din două părți care pot să varieze independent una de alta.

Prezența în soluție a substanțelor superficial active sau a ionilor cu valență mare influențează puternic potențialul electrocinetic, nu însă și pe cel termodinamic; deci, diferența de potențial între *A* și *B*

este slab influențată, astfel că e rămîne aproape neschimbat, în timp ce potențialele între A și C pe de o parte, și C și B pe de altă parte pot fi puternic influențate datorită adsorbției ionilor din soluție în partea fixă a stratului dublu electric. Ipoteza lui Stern, după care stratul dublu electric este format dintr-un strat fix și un strat difuz, a reușit să rezolve probleme care nu puteau fi explicate cu teoria lui Helmholz,

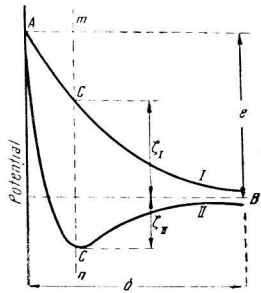


Fig. 83. Căderea de potențial în stratul dublu electric după Stern:
A — potențialul fazei solide; B — potențialul în adîncimea stratului difuz; I, II — curbele căderii de potențial în stratul dublu electric, în funcție de concentrația și compoziția soluției; ζ_I, ζ_{II} — potențialele electrocinetice în raport cu cazul I și II; e — potențialul termodinamic.

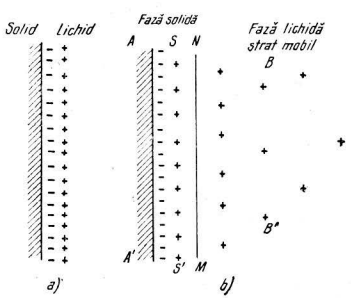


Fig. 84. Structura stratului dublu electric:
a — strat compact; b — strat difuz; AA' — suprafața fazei solide; BB' — strat difuz mobil; SS' — strat adsorbit imobil.

ca de exemplu interpretarea măsurătorilor capacității electrostatice a stratului dublu electric, la limita de separație mercur-soluție; conform teoriei lui Stern s-a stabilit că variația capacității mercurului în funcție de potențialul său este reprezentată de două linii drepte unite printr-o curbă neliniară.

Structura stratului dublu electric. Potențialul electrocinetic. Cele trei teorii expuse pe scurt mai sus si, în special, teoria lui Stern permit să se explice mecanismul electrostatic care stă astăzi la baza fenomenelor electrocinetice. O prezentare succintă a fenomenelor care duc la apariția stratului dublu electric cu structura sa complexă, precum și la formarea potențialului electrocinetic, este următoarea.

Prin adsorbția selectivă a ionilor la suprafața solidă ia naștere o diferență de potențial, prin formarea unui strat dublu electric; acest strat dublu electric, care ia naștere la limita solid-lichid, este format din două fețe paralele (fig. 84, *a*). Dacă suprafața fazei solide este încărcată de exemplu negativ, ca urmare a atracției selective a anionilor, ei vor atrage electrostatic ionii de semn contrar din soluție

(cationii). Ionii de semn contrar din faza lichidă se găsesc însă sub acțiunea a două forțe opuse: pe de o parte sînt atrași electrostatic de faza solidă, iar pe de altă parte agitația termică din lichid tinde să-i răspîndească uniform în lichid (procesul de difuziune).

Ca rezultat al celor două acțiuni antagoniste, electrostatică și de difuziune, în vecinătatea solidului adsorbant ia naștere o atmosferă ionică de difuziune (fig. 84, *b*). În apropierea suprafeței fazei solide *AA'* concentrarea ionilor de semn contrar este mai mare și descrește treptat pe măsură ce ne îndepărtăm de faza solidă.

Dacă se consideră lichidul care se află în contact cu fața solidă *MN* (fig. 84, *b*) împărțit într-un șir de straturi subțiri m_1n_1, m_2n_2, m_3n_3 (fig. 85), fiecare din aceste straturi se va încărca cu ioni de semn contrar avînd un potențial A_1, A_2, A_3, cu atît mai mic, cu cît stratul se găsește mai departe de peretele solid; curba *AC* arată deci căderea de potențial în interiorul soluției, pe măsură ce ne depărtăm de faza solidă.

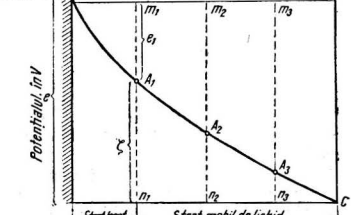


Fig. 85. Căderea de potențial în funcție de adîncimea stratului difuz.

În timpul mișcării lichidului de-a lungul suprafeței fazei solide, de exemplu în timpul scurgerii apei printr-un tub capilar de sticlă, alunecarea fazei lichide nu se produce exact la limita solid-lichid, ci după o altă față, puțin deplasată spre faza lichidă (fața *MN* pe fig. 84, *b*). *Stratul foarte subțire de lichid AA'MN care se află în contact direct cu suprafața fazei solide este puternic legat de aceasta; în timpul deplasării lichidului acest strat rămîne nemișcat, ca și cum s-ar confunda cu suprafața solidă. Ionii de semn contrar* din acest strat nu se deplasează și se numesc *ioni de semn contrar legați*. O dată cu lichidul se deplasează numai ionii care se găsesc dincolo de fața de alunecare *MN* și care au fost numiți *ioni de semn contrar liberi*.

Stratul de lichid legat aflat între peretele solid și fața de alunecare *MN* (fig. 84, *b*), împreună cu ionii aflați în el, adsorbiți de fața solidă, precum și ionii de semn contrar *legați*, formează așa-numitul *strat adsorbit*.

Stratul adsorbit, imobil, nu conține toți ionii de semn contrar, ci numai o parte determinată din ei; această parte determinată nu poate să compenseze sarcina feței solide, ci doar să coboare potențialul ei. Prin urmare, în stratul adsorbit fix *SS'* rămîne necompensat un potențial oarecare, ce constituie o parte cunoscută din potențialul total al

feței solide. Ca urmare a acestui fapt, în timpul deplasării fazei lichide de-a lungul feței de alunecare *MN*, ia naștere între stratul fix și stratul mobil o diferență de potențial numit *potențial electrocinetic* sau *potențial zeta* ζ. Prin urmare, *potențialul electrocinetic este diferența de potențial între faza fixă (formată din faza solidă și stratul adsorbit) și faza mobilă formată din norii de ioni difuzi.* Potențialul electrocinetic se poate determina din datele experimentale ale electroosmozei, electroforezei și potențialului de curgere; mărimea sa variază între 50 și 70 mV.

Căderea de potențial între faza solidă și cea lichidă, adică între ionii adsorbiți și toți ionii de semn contrar, corespunde diferenței maxime de potențial care conține *potențialul termodinamic* e. După cum se vede din fig. 85

$$\zeta = e - e_1, \tag{3}$$

în care ζ este potențialul electrocinetic, e — potențialul termodinamic și e_1 — căderea de potențial în stratul fix, provocat de ionii de semn contrar *legați*.

Între potențialul termodinamic și electrocinetic este deci o mare deosebire; primul ia naștere la fața solid-lichid, iar al doilea la fața de alunecare a fazei lichide de-a lungul peretelui solid.

Potențialul electrocinetic este totdeauna mai mic decît cel termodinamic și, spre deosebire de acesta, *nu ia naștere decît la deplasarea reciprocă a fazelor*, de unde și numele său (kinesis = mișcare). Potențialul electrocinetic are evident un rol hotărîtor în fenomenele electrocinetice, pe cînd potențialul termodinamic nu are nici un rol deosebit.

Grosimea stratului de difuziune influențează valoarea potențialului electrocinetic, care se reduce prin micșorarea grosimii stratului. Cînd sub acțiunea anumitor factori, grosimea stratului electric de difuziune se reduce pînă la grosimea stratului de lichid *SS'* (fig. 84, *b*) adsorbit și imobil, grosime care se apropie de dimensiunile moleculare, stratul dublu electric se apropie de structura condensatorilor plani; potențialul electrocinetic va ajunge la zero, iar potențialul termodinamic rămîne neschimbat.

Expresia potențialului electrocinetic. Dacă se consideră stratul electric difuz la limita de separație a fazei solide de cea lichidă, similar cu atmosfera ionică a lui Debye și Hückel, se poate ajunge, printr-un calcul asemănător cu cel aplicat la determinarea grosimii norului ionic, la expresia care determină potențialul electrocinetic.[1])

Dacă pe o suprafață mică plană densitatea pe centimetru pătrat a sarcinilor electrice este ρ_s, în atmosfera ionică care se întinde pînă la o oarecare distanță în faza lichidă se va găsi un surplus de ioni de semn contrar, în cantitate egală cu sarcina suprafeței solide. Densitatea

[1]) Acest calcul a fost făcut de Gouy încă înainte de apariția teoriei Debye-Hückel.

sarcinilor electrice pe unitatea de volum din stratul difuz se calculează cu relația

$$\rho_v = -\frac{\varepsilon\varphi}{kT}\sum_i n_i z_i^2 , \tag{4}$$

în care ε este sarcina electronului, ρ_v — densitatea pe centimetru cub a sarcinilor în stratul difuz, φ — potențialul mediu în punctul studiat, k — constanta lui Boltzmann, $\sum n_i z_i^2$ — tăria ionică.

Densitatea sarcinilor electrice este legată de potențial prin relația lui Poisson; deoarece se presupune că suprafața de separație este plană, potențialul se schimbă numai perpendicular pe această suprafață și de aceea se poate studia variația potențialului numai după coordonata OX. În aceste condiții ecuația lui Poisson este

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi\rho_v}{D}. \tag{5}$$

Dacă se înlocuiește în relația (5) valoarea lui ρ_v din (4) se obține

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi}{D}\left[-\frac{\varepsilon\varphi}{kT}\sum_i n_i z_i^2\right]$$

de unde

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = \beta^2\varphi \tag{6}$$

în care

$$\beta = \left[\frac{4\pi\varepsilon}{DkT}\sum_i n_i z_i^2\right]^{1/2} \tag{7}$$

Integrînd această ecuație se obține

$$\varphi = A\,e^{-x\beta} + A'\,e^{x\beta} \tag{8}$$

în care A și A' sînt constantele de integrare.

Dacă distanța x de la suprafața considerată este mare, atunci, dacă φ tinde către zero, A' trebuie să fie zero și ecuația (8) devine

$$\varphi = A\,e^{-x\beta}. \tag{9}$$

Din ecuațiile (5) și (6) rezultă

$$-\frac{4\pi\rho}{D} = \beta^2\varphi \tag{10}$$

de unde se obține

$$\rho_v = -\frac{D}{4\pi}\beta^2\varphi. \tag{11}$$

Înlocuind pe φ cu valoarea sa din (9) rezultă

$$\rho_v = -A\frac{D\beta^2 e^{-x\beta}}{4\pi}. \tag{12}$$

Deoarece densitatea sarcinilor ρ_s ale suprafeței trebuie să fie egală ca mărime, dar inversă ca semn, cu sarcina care se găsește în soluție, se poate scrie

$$\rho_s = -\int_a^\infty \rho_v \, dx. \tag{13}$$

Limitele integralei se întind de la a, distanța cea mai mică a ionilor față de suprafață, pînă la infinit.

Prin combinarea ecuațiilor (12) și (13) se obține

$$\rho_s = A\frac{D\beta^2}{4\pi}\int_a^\infty e^{-\beta x}\, dx$$

sau

$$\rho_s = A\frac{D\beta e^{-\beta x}}{4\pi}$$

de unde

$$A = \frac{4\pi\rho_s \cdot e^{\beta a}}{D\beta}.$$

Introducînd pe A în (9) rezultă

$$\varphi = \frac{4\pi \cdot \rho_s}{D\beta} \cdot e^{\beta(a-x)} \tag{14}$$

și dacă β este mic, deci în cazul soluțiilor diluate, atunci pentru $x = a$, adică lîngă suprafață, se obține

$$\varphi_1 = \frac{4\pi\rho_s}{D\beta}. \tag{15}$$

Deoarece mărimea β are dimensiune inversă lungimii,

$$\frac{1}{\beta} = 2{,}81 \cdot 10^{-10}\left[\frac{DT}{\sum_i n_i z_i^2}\right]^{\frac{1}{2}} \text{ [cm]},$$

atunci $1/\beta$ poate fi considerat ca grosimea efectivă a stratului dublu electric.

Dacă se schimbă notația potențialului electric φ_1 din ecuația (15) prin ζ (potențialul electrocinetic), ecuația devine

$$\zeta = \frac{4\pi\rho_s\delta}{D}. \tag{16}$$

După cum se vede, teoria stratului dublu electric difuz conduce la o expresie aproape analogă cu expresia obținută de Helmholz pentru stratul dublu electric plat.

Caracteristicile potențialului electrocinetic. Potențialul termodinamic este dat de diferența de potențial între ionii adsorbiți și toți ionii de semn contrar; variația concentrației electrolitului nu modifică sensi-

bil numărul ionilor adsorbiți n și în consecință variația concentrației aproape că nu are nici o influență asupra potențialului termodinamic e.

În cazul potențialului electrocinetic, așa cum se vede și din relația (16), acesta nu depinde atît de numărul total de ioni de semn contrar din soluție, cît de distribuția acestora în stratul adsorbit fix și în stratul difuz mobil. Această distribuție însă depinde în mare măsură de concentrația electrolitului în soluție, ceea ce explică marea sensibilitate a potențialului electrocinetic ζ față de cele mai mici variații de concentrație.

În variația potențialului electrocinetic, rolul principal îl joacă ionii electrolitului care sînt de semn contrar cu ionii adsorbiți; prin urmare, cationii influențează la rîndul lor un potențial electrocinetic negativ. Cu cît concentrația ionilor de semn contrar va fi mai mare, cu atît un număr mai mare de ioni de semn contrar vor trece din stratul difuz în cel adsorbit. În felul acesta, norul de ioni în apropierea peretelui solid sau a unei particule coloidale devine mai mic și o dată cu el scade și potențialul electrocinetic ζ și, datorită acestui fapt, va scădea și fenomenul electrocinetic respectiv (electroosmoza sau electroforeza).

În fig. 86 se reprezintă structura straturilor adsorbit și difuz, la diferite concentrații ale electrolitului, și variația potențialului electrocinetic în funcție de concentrație. AA' reprezintă sarcina la suprafața fazei solide; mn — fața de alunecare; c_1, c_2, c_3, c_4 patru grade de concentrație ($c_1 < c_2 < c_3 < c_4$), iar δ_1, δ_2, δ_3 și δ_4 reprezintă grosimea atmosferei ionice în stratul difuz, corespunzătoare celor patru grade de concentrație.

În primul caz (a), cînd concentrația c_1 a electrolitului este mică, suprafața solidului adsoarbe selectiv un număr de anioni, de exemplu 16; prin atracție electrostatică sînt reținuți în stratul adsorbit numai 6 cationi, ceilalți trecînd în stratul difuz datorită agitației termice din interiorul lichidului. Diferența de potențial în stratul legat va fi $-16 + 6 = -10$ electroni; potențialul electrocinetic ζ este negativ.

În cazul (b), concentrația c_2 a electrolitului este mai mare și un număr mai mare de cationi, de exemplu 9, sînt reținuți electrostatic în stratul legat; diferența de potențial va fi $-16 + 9 = -7$; potențialul electrocinetic este tot negativ, însă mai mic.

În cazul (c), concentrația c_3 a electrolitului este mai mare decît c_2 și este astfel potrivită încît numărul anionilor adsorbiți este egal cu numărul cationilor reținuți electrostatic în stratul legat: $-16 + 16 = 0$. Potențialul electrocinetic este în acest caz zero.

Prin urmare, la unele concentrații ale electrolitului în soluție, se poate întîmpla ca ionii de semn contrar să treacă în întregime din stratul difuz în stratul legat. În acest caz, stratul difuz dispare, iar potențialul electrocinetic este nul, în timp ce potențialul termodinamic rămîne același (fig. 84, c); în această situație, sub acțiunea unui curent exterior, atît electroosmoza cît și electroforeza sînt nule. O astfel de stare a solului sau a particulei se numește *stare izoelectrică*.

În sfîrșit, în cazul (d), concentrația c_4 a electrolitului este mare și superioară lui c_3; dacă ionii de semn contrar au un potențial mare de

adsorbție (forțele de adsorbție admise de Stern), acești ioni pot trece dincolo de suprafața de alunecare în stratul legat, în cantitate mai mare decît este necesar pentru neutralizarea ionilor adsorbiți de fața solidă. Acest exces de ioni de semn contrar schimbă semnul potențialului electrocinetic ζ, așa cum se arată în fig. 86, *d*.

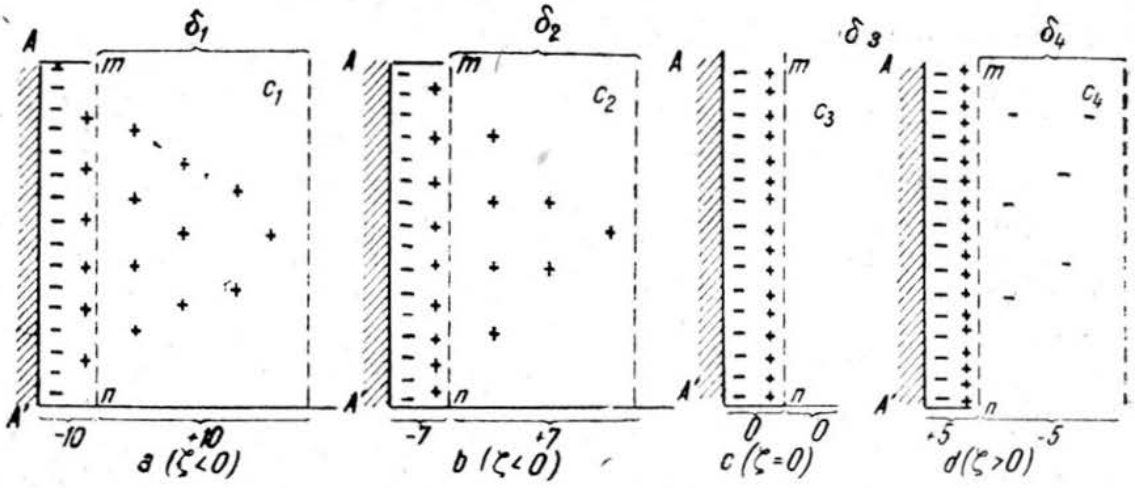


Fig. 86. Structura straturilor adsorbit și difuz, în funcție de concentrația soluției.

Valoarea potențialului electrocinetic variază foarte mult, chiar pentru variații mici ale concentrației electrolitului din soluție. Comparînd acțiunea unei sări metalice uni-univalente și a unui acid univalent asupra unui potențial electrocinetic negativ, se observă că variația concentrației ionilor H^+ influențează mult mai puternic potențialul electrocinetic negativ decît orice cation metalic monovalent. De asemenea, variația concentrației ionilor OH^- are o acțiune mult mai puternică asupra unui potențial electrocinetic pozitiv decît oricare alt anion monovalent.

În tabela 53 se arată variația potențialului electrocinetic al unei suspensii de parafină la temperatura de 15°C, în soluții de NaCl sau HCl la diferite concentrații.

Variația potențialului electrocinetic ζ este produsă întotdeauna de ionul de semn contrar; în cazul de mai sus potențialul electrocinetic al suspensiei de parafină fiind negativ, variația potențialului este produsă respectiv de ionii Na^+ și ionii H^+.

Acțiunea ionilor bivalenți este mult mai puternică decît a ionilor monovalenți. Cu cît valența ionului este mai mare, cu atît acțiunea sa asupra potențialului electrocinetic este mai puternică.

Acțiunea crescîndă a cationilor nu variază proporțional cu valența lor, ci mult mai puternic. De exemplu, pe baza datelor experimentale date mai jos, concentrațiile necesare pentru a produce o acțiune identică asupra potențialului ζ sînt:

Ionul	K^+	Ba^{2+}	Al^{3+}	Th^{4+}
Concentrația mmol/l	25	0,87	0,02	0,015

Legătura între valența ionului, concentrația sa și influența asupra potențialului electrocinetic este dată de așa-numita *regulă a valenței: Capacitatea de descărcare a ionilor de semn contrar față de sarcina suprafeței solidului este cu atît mai mare, cu cît valența lor este mai mare; concentrația necesară pentru atingerea unei variații identice a potențialului electrocinetic nu variază proporțional cu valența, ci mult mai puternic.*

Variația potențialului ζ în funcție de concentrația electrolitului nu se prezintă întotdeauna ca un fenomen simplu, urmînd o pantă des-

Tabela 53

Variația potențialului electrocinetic al unei suspensii de parafină în soluții de NaCl și HCl la diferite concentrații

Concentrația electrolitului moli	Potențialul la suprafața particulei, mV	
	în soluție de NaCl	în soluție de HCl
0	$-54,4 \pm 4,7$	$-54,4 \pm 4,2$
0,25	—	$-7,1 \pm 0,2$
2,5	—	$+1,7 \pm 0,2$
5	$-38,3 \pm 2,0$	$+1,6 \pm 0,2$
10	$-30,7 \pm 1,5$	$+2,0 \pm 0,2$
20	$-22,3 \pm 0,7$	$+1,5 \pm 0,2$
40	—	0,0
67,3	$-9,6 \pm 0,8$	—

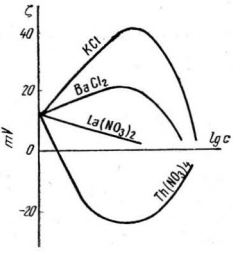


Fig. 87. Variația potențialului electrocinetic cu lg c pentru electroliți de tip de valență diferită.

crescîndă. De multe ori adăugarea unei mici cantități de electrolit produce o creștere a potențialului pînă la un maxim, după care potențialul începe să scadă către zero.

Ionii polivalenți produc, la început, o scădere bruscă a potențialului, care cade la zero, după care potențialul își schimbă semnul. Creșterea ulterioară a concentrației mărește potențialul cu semn schimbat pînă atinge un maxim, iar la concentrații și mai mari semnul se schimbă din nou. În fig. 87 se arată curbele obținute prin variația potențialului de curgere într-o capilară; pe axa ordonatelor se găsesc valorile potențialului electrocinetic ζ, iar pe abscisă, logaritmul concentrației în moli la litru (lg c). În figură se observă maximele obținute prin adăugarea de soluții de clorură de potasiu și clorură de bariu, scăderea potențialului la adăugarea soluției de azotat de lantan, precum și schimbarea semnului potențialului și trecerea printr-o valoare minimă la o adăugare de soluție de azotat de toriu.

Structura și proprietățile stratului dublu electric la coloizi (hidrofili). Într-o soluție, în jurul particulelor coloidale ia naștere de asemenea un strat dublu electric; suprafața particulei joacă rolul peretelui fazei solide. După semnul potențialului ζ particulele pot fi încărcate negativ

(de exemplu, sulfuri metalice) sau pozitiv (de exemplu hidroxizi metalici).

Substanțele în stare coloidală posedă un nucleu insolubil de un anumit grad de dispersie; acest nucleu intră în interacțiune cu ionii electrolitului aflați în faza lichidă (de exemplu apa, care este mediul de dispersie cel mai important). Electrolitul, prin ionii săi, determină stabilitatea solului și este numit *stabilizator ionic.*

Se va studia ca exemplu structura particulei coloidale de hidroxid feric. Solul acestei substanțe poate fi obținut prin hidroliza unei soluții diluate de clorură ferică. Reacția care are loc este următoarea:

$$FeCl_3 + 3H_2O = \underline{Fe(OH)_3} + 3HCl$$

Stabilizatorul ionic este aici FeOCl (grup ionogen), care ia naștere din reacția:

$$Fe(OH)_3 + HCl = FeOCl + 2H_2O$$

Numărul moleculelor $Fe(OH)_3$ ce formează nucleul particulei coloidale este foarte mare (cîteva sute); fie acest număr *m*. Numărul moleculelor de stabilizator *n* care intră în interacțiune cu nucleul este întotdeauna mai mare decît *m*. Moleculele stabilizatorului se pot disocia: nFeOCl (grup ionogen) $\rightleftarrows n\text{FeO}^+$ (ionii de pe suprafața nucleului) $+ n\text{Cl}^-$ (ionii de semn contrar). În fig. 88 se reprezintă structura particulei coloidale de hidroxid feric. Cationii FeO^+ sînt adsorbiți de către nucleu încărcîndu-l pozitiv și formînd pătura internă a *stratului dublu electric* care se formează în jurul nucleului; acești ioni se numesc *ionii suprafeței nucleului.* Pătura externă a stratului dublu electric este formată din ionii de semn contrar[1]) ai stabilizatorului, adică din ioni Cl^-. Ei sînt atrași electrostatic de către ionii FeO^+ de pe suprafața nucleului, în cantitate echivalentă. O parte din acești ioni sînt legați puternic la peretele solid al particulei, formînd ionii de semn contrar legați; ceilalți ioni formează stratul difuz și sînt ionii de semn contrar liberi. Dacă se notează cu x numărul ionilor de semn contrar liberi, numărul celor legați va fi *n*—x. Complexul format din nucleul insolubil, straturile adsorbit și difuz se numește *micelă,* iar faza lichidă care înconjoară micela se numește *lichid intermicelar;* el conține stabilizatorul ionic și alte impurități.

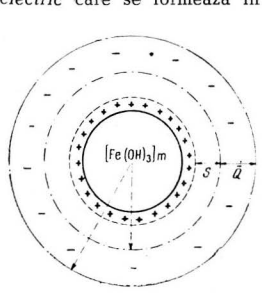


Fig. 88. Structura particulei coloidale de hidroxid feric:
S — strat adsorbit; *D* — strat difuz ai contraionilor; — • — • — suprafața de alunecare.

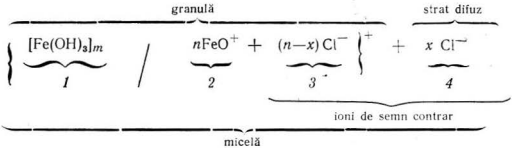
În timpul mișcării cinetice, de exemplu în timpul electroforezei etc., nucleul coloidal se mișcă împreună cu stratul adsorbit; complexul

[1]) Contraioni.

nucleu + strat adsorbit a fost denumit *granulă*. Granula se mărginește deci cu suprafața de alunecare. Se poate scrie

1) granulă = nucleu + strat adsorbit
2) micelă = granulă + ioni de semn contrar liberi
3) sol = micelă + lichid intermicelar.

După datele de mai sus, structura micelei hidroxidului feric se poate scrie astfel:



În formula schematică de mai sus suprafața nucleului este indicată de linia oblică. *1* reprezintă nucleul insolubil al coloidului, *2* — ionii de pe suprafața nucleului, *3* — ionii de semn contrar „legați", iar *4* — ionii de semn contrar „liberi". Coeficienții *m*, *n*, x și *n*—x nu au valoare numerică determinată; ei au rolul de a arăta că nucleul este un agregat format dintr-un număr mare de molecule sau atomi și că numărul ionilor de semn contrar x din stratul difuz formează numai o parte din numărul total ($x < n$).

C. ELECTROOSMOZA

Electroosmoza, adică deplasarea unui lichid printr-un perete poros (diafragmă) sub acțiunea unei diferențe de potențial exterior, poate avea loc fie spre anod, fie spre catod. Dacă lichidul la suprafața de contact este încărcat negativ el se va deplasa spre anod, iar dacă este încărcat pozitiv se va deplasa spre catod. Fenomenul se poate demonstra calitativ pe cale experimentală cu ajutorul aparatului reprezentat în fig. 89, format dintr-un vas exterior de sticlă *V* în interiorul căruia se găsește un vas cilindric poros *D* servind ca diafragmă (de exemplu un vas de porțelan poros). Vasul poros este închis la partea superioară cu un dop prin care pătrunde tubul manometric *M*. În vasul exterior se introduce anodul *A*, iar în vasul poros, catodul *C*. Ambele vase se umplu cu apă conținînd o cantitate foarte mică de electrolit.

În contact cu suprafața solidă a diafragmei, apa, a cărei constantă dielectrică este foarte mare, se încarcă aproape întotdeauna pozitiv. Sub acțiunea unei diferențe de potențial aplicată la cei doi electrozi, apa va trece de la anod la catod prin porii diafragmei, producînd o presiune electroosmotică în celulă, și se va ridica în tubul *M* pînă cînd presiunea hidrostatică va echilibra presiunea electroosmotică.

Pentru a elimina erorile cauzate de degajarea de gaze la electrozi, în urma electrolizei care are loc într-o oarecare măsură concomitent

cu electroosmoza, se poate folosi mai bine aparatul din fig. 90. Acest aparat este format dintr-un tub gros de sticlă T, orizontal, care are fixat în mijlocul său o diafragmă D. De ambele părți ale diafragmei se găsesc cei doi electrozi A și C, așezați în două tuburi verticale care permit evacuarea gazelor produse prin electroliză la trecerea curentului. Cele

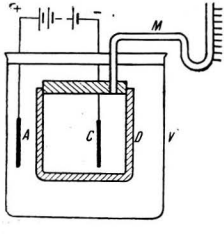


Fig. 89. Dispozitiv simplu pentru măsurarea electroosmozei:

V — vas de electroliză; D — vas cilindric poros; A — anod; C — catod; M — tub manometric gradat.

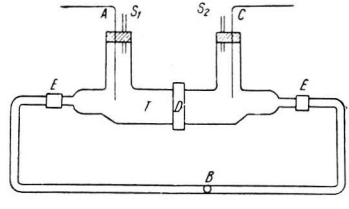


Fig. 90. Aparat pentru determinarea electroosmozei, cu dispozitiv de eliminare a erorilor cauzate de degajarea de gaz la electrozi:

A — anod; C — catod; D — diafragmă poroasă; T — tub de sticlă; S_1, S_2 — tuburi pentru evacuarea gazelor; E — legături de cauciuc; B — bulă de aer.

două compartimente sînt legate prin intermediul a două tuburi de cauciuc E la un tub de sticlă subțire așezat de asemenea orizontal și care conține o bulă de aer B; tubul este prevăzut cu o scală gradată. Viteza cu care se mișcă bula de aer este măsura curgerii electroosmotice.

Legea cantitativă a curgerii electroosmotice. Porii unei diafragme sînt de fapt tuburi capilare foarte fine. O diafragmă poroasă este formată deci dintr-o infinitate de tuburi capilare prin care are loc curgerea electroosmotică sub influența unui curent exterior.

Pentru a calcula cantitatea de lichid care curge electroosmotic printr-o diafragmă, să considerăm un lichid deplasîndu-se cu o viteză u printr-un tub capilar cu secțiunea transversală S, sub influența unui cîmp electric determinat de o forță electromotoare E. Dacă se admite că deplasarea nu se face la limita solid-lichid, ci între un strat adsorbit fix de lichid și restul lichidului (așa cum s-a stabilit la determinarea potențialului electrocinetic), atunci forța de rezistență f este direct proporțională cu viscozitatea η a lichidului și cu viteza u a lichidului la suprafața de alunecare și invers proporțională cu distanța δ dintre cele două fețe ale stratului dublu electric. Pentru unitatea de suprafață avem

$$f = \frac{\eta u}{\delta}. \tag{17}$$

Însă $u = \frac{V}{S}$, unde V este volumul lichidului care trece printr-o sec-

țiune transversală a tubului *în unitatea de timp*, astfel că înlocuind în relația (17) se obține

$$f = \frac{\eta V}{\delta S}. \tag{18}$$

Dacă se notează cu ρ_s densitatea sarcinilor electrice pe unitatea de suprafață la limita de deplasare strat adsorbit-strat difuz, și cu H — cîmpul electric (gradientul de potențial), forța electrică care acționează pe unitatea de suprafață va fi $\rho_s H$. Dacă aceasta este forța necesară ca să învingă forța de rezistență pentru a da părții mobile a stratului dublu electric o mișcare uniformă, se poate scrie

$$\rho_s H = \frac{\eta V}{\delta S}. \tag{19}$$

Dacă se consideră stratul dublu electric ca un condensator încărcat la un potențial ζ, într-un mediu cu constanta dielectrică D, capacitatea lui C va fi

$$C = \frac{\rho_s}{\zeta} = \frac{D}{4\pi\delta} \tag{20}$$

de unde

$$\zeta = \frac{4\pi\delta\rho_s}{D}. \tag{21}$$

Introducînd în relația (21) valoarea lui ρ_s din (19) se obține

$$\zeta = \frac{4\pi\eta V}{DSH} \tag{22}$$

de unde se găsește valoarea lui V:

$$V = \frac{SD\zeta E}{4\pi\eta l}, \tag{23}$$

ținînd seamă că gradientul de potențial H este egal cu $\frac{E}{l}$, raportul dintre f.e.m. aplicată la electrozi și distanța dintre aceștia.

Dacă se notează $\frac{1}{4\pi} = K$, atunci

$$V = K\frac{SD\zeta E}{\eta l}. \tag{24}$$

Această relație exprimă legea cantitativă a curgerii electroosmotice: *Volumul de lichid transportat prin electroosmoză printr-o secțiune transversală a tubului, în unitatea de timp, este direct proporțional cu suprafața secțiunii transversale, cu constanta dielectrică a lichidului având potențialul ζ și cu f.e.m. aplicată la electrozi, și invers proporțional cu viscozitatea lichidului și cu distanța dintre electrozi.*

Din legea lui Ohm $E = IR$ și expresia rezistenței conductorilor $R = \frac{1}{\gamma}\frac{l}{S}$ se obține

$$E = \frac{1}{\gamma}\frac{l}{S} I \tag{25}$$

şi înlocuind în relaţia (24) se obţine

$$V = K\,\frac{D\zeta I}{\eta \cdot \gamma}, \tag{26}$$

adică pentru o intensitate de curent dată, cantitatea de lichid care curge electroosmotic printr-o secţiune transversală a unui tub, în unitatea de timp, este independentă de suprafaţa secţiunii transversale şi de distanţa dintre electrozi.

În ecuaţiile de mai sus, mărimile se exprimă în unităţi electrostatice absolute; prin urmare, voltul se multiplică cu 1/300, iar amperul cu $3 \cdot 10^9$. În acest caz, ecuaţiile (22) şi (26), de exemplu, devin

$$\zeta = 9 \cdot 10^4\,\frac{4\pi\eta V}{DSH} \text{ şi } V = \frac{\zeta ID}{9 \cdot 10^5 \cdot 4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \gamma}. \tag{27}$$

Ecuaţia presiunii. Dacă fenomenul de electroosmoză printr-un tub capilar are loc în aşa măsură, încît după un timp oarecare apare între cele două compartimente o diferenţă de nivel Δ (fig. 91), între cele două straturi se va stabili o diferenţă de presiune hidrostatică; presiunea hidrostatică va fi maximă cînd va fi egală cu presiunea electroosmotică.

Cazul cel mai simplu îl prezintă electroosmoza printr-o singură capilară, deoarece în acest caz se poate aplica ecuaţia lui Poiseuille pentru curgerea laminară. Astfel, pentru un lichid cu viscozitatea η, care trece printr-o capilară cu raza r şi lungimea l, volumul de lichid care se mişcă timp de o secundă, sub influenţa unei presiuni p, va fi

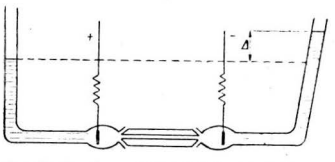


Fig. 91. Presiunea hidrostatică şi presiunea electroosmotică:
Δ — diferenţa de nivel datorită electroosmozei.

$$V = \frac{\pi r^4 p}{8\eta l} = \frac{pSr^2}{8\eta l}. \tag{28}$$

Înlocuind în această relaţie pe V cu valoarea sa din ecuaţia (23) rezultă

$$\frac{pSr^2}{8\pi l} = \frac{SD\zeta E}{4\pi\eta l} \tag{29}$$

de unde se obţine

$$p = \frac{2D\zeta E}{S} \tag{30}$$

unde S este secţiunea capilarei şi E — căderea de potenţial exterior care produce fenomenul de electroosmoză.

Prin urmare, *presiunea hidrostatică maximă care ia naştere prin electroosmoză, la trecerea printr-un tub capilar de material dat, este direct proporţională cu f.e.m. aplicată la electrozi şi cu constanta dielectrică a lichidului, şi invers proporţională cu secţiunea transversală a tubului.* Presiunea hidrostatică este independentă de lungimea capilarei sau de dimensiunile diafragmei, deoarece S este o mărime constantă pentru o anumită diafragmă. (Deoarece diafragma se consideră ca fiind formată dintr-o infinitate de capilare de secţiune S, relaţia (30) se poate aplica şi diafragmelor respective.)

Din ecuația (30) se poate scoate valoarea potențialului electrocinetic:

$$\zeta = \frac{pS}{2DE} = \frac{p\pi r^2}{2DE}, \tag{31}$$

în care p este presiunea hidrostatică în dyn/cm², iar ζ și E — potențialele exprimate în unități electrostatice absolute. Dacă potențialele ζ și E se exprimă în volți, atunci ecuația (31) devine

$$\zeta = \frac{p\pi r^2}{2DE} \cdot 9 \cdot 10^4 \text{ [V]}. \tag{32}$$

Dacă presiunea p se exprimă în atmosfere, atunci

$$\zeta = \frac{p\pi r^2}{2DE} 9 \cdot 1{,}013 \cdot 10^{10} \text{ [V]}, \tag{33}$$

Pentru determinarea experimentală a potențialului electrocinetic se folosește mai bine ecuația

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\gamma}{ID} \cdot V \cdot 9 \cdot 10^4, \tag{34}$$

dedusă din ecuația (27); valorile η, γ, V, I și D se pot determina experimental. Relația (34) mai arată că *potențialul electrocinetic nu depinde de raza capilarelor, nici de forța electromotoare aplicată la electrozi.*

Variația electroosmozei cu diferiți factori. Electroosmoza este influențată de mai mulți factori, printre care prezintă importanță semnul sarcinii diafragmei și influența electroliților.

1) *Semnul sarcinii diafragmei.* Pentru apă acest factor are o importanță mică, deoarece apa avînd o constantă dielectrică foarte mare, se încarcă, conform regulii lui Cohen, aproape întotdeauna pozitiv, iar diafragma, negativ; apa migrează deci spre catod. Ca exemple de *diafragme negative* se pot cita: diafragmele din argilă arsă sau din porțelan poros, pulbere de cuarț, azbest, celofan.

Ca exemple de *diafragme neutre* sau *amfotere* se pot menționa diafragmele de carborund (CSi), diafragme din anumite varietăți de cărbune, de pergament sau diafragme din pînză de corabie. Diafragmele de carborund în soluții apoase de NaOH 0,005 n se încarcă slab negativ, iar în soluții apose de HCl 0,01 — 0,001 n se încarcă slab pozitiv.

Ca exemple de *diafragme pozitive* se pot menționa diafragmele de oxid de zirconiu și din țesătură de mătase naturală. Diafragmele din piele animală sînt încărcate pozitiv, însă au o suprafață activă foarte mică. Țesătura de lînă impregnată cu gelatină și tratată cu bicromat alcalin, apoi expusă la lumină, este o diafragmă pozitivă mult apreciată.

Mărimea curgerii este proporțională cu mărimea sarcinii diafragmei, adică, așa cum s-a arătat mai sus, depinde de potențialul electrocinetic; pentru aceeași diafragmă, curgerea electroosmotică variază ca mărime și sens cu natura lichidului. În tabela 54 se dă mărimea și sensul

curgerii electroosmotice pentru diferite lichide, folosind ca diafragmă hîrtia de filtru.

Tabela 54

Mărimea şi sensul curgerii electroosmotice pentru diferite lichide, folosind ca diafragmă hîrtia de filtru

Lichidul	Sensul curgerii spre :	Volumul curgerii cm^3/s	Lichidul	Sensul curgerii spre :	Volumul curgerii cm^3/s
Toluen	Catod	0,0012	Cloroform	Anod	0,0018
Benzen	Catod	0,0009	Formiat de izoamil	Anod	0,053
Xilen	Catod	0,0006	Anilină	Anod	0,074
Sulfură de carbon	Anod	0,0007	Alcool propilic	Anod	0,077
Eter	Anod	0,0011	Propionat de etil	Anod	0,483

Pentru un lichid dat, cantitatea de lichid care trece printr-o diafragmă într-un timp dat este direct proporţională cu intensitatea curentului şi este independentă de suprafaţa şi grosimea diafragmei; ea mai este proporţională cu diferenţa de potenţial aplicată.

2) *Influenţa electroliţilor.* Prezenţa electroliţilor poate modifica mai mult sau mai puţin sarcina diafragmei, în funcţie de concentraţia ionilor şi de valenţa lor. Experimental s-a putut constata influenţa acizilor, bazelor şi sărurilor neutre în soluţie, în modul arătat la variaţia potenţialului electrocinetic.

O diafragmă negativă poate deveni mai negativă la adăugarea unei baze, şi mai puţin negativă — la adăugarea unui acid. Cu creşterea concentraţiei acidului, diafragmele negative devin neutre (starea izoelectrică), iar apoi, pozitive. Diafragmele pozitive se comportă invers, dar în mod asemănător.

Potenţialul de curgere. Dacă un lichid curge printr-o diafragmă sau capilară, nu sub acţiunea unui curent exterior, ci sub acţiunea unei presiuni exterioare, de o parte şi de alta a capilarei va lua naştere o diferenţă de potenţial, numită *potenţial de curgere,* care este fenomenul invers electroosmozei.

Apariţia potenţialului de curgere poate fi pusă în evidenţă experimental prin dispozitivul indicat în fig. 92. În vasele A şi B, identice, se introduce un lichid (de exemplu apă), astfel încît între nivelul primului vas şi nivelul celui de al doilea vas să fie o diferenţă de nivel Δ . Se leagă cele două vase cu tubul capilar C, ale cărui capete sînt cufundate în lichid. Lîngă fiecare capăt al capilarei se află cîte un electrod E_1 şi E_2.

Dacă se împinge lichidul din A în B cu ajutorul unei presiuni exterioare p, se observă între cei doi electrozi o diferenţă de potenţial E, a cărei valoare este

$$E = E_1 - E_2$$

în care E_1 și E_2 sînt potențialele celor doi electrozi. Apariția acestei diferențe de potențial se explică astfel.

În capilară, la limita de separație solid-lichid se formează stratul dublu electric, obținîndu-se astfel un condensator cilindric. Prin deplasarea lichidului în capilară va lua naștere potențialul electrocinetic ζ. O dată cu trecerea lichidului prin capilară, o parte din ionii aflați în

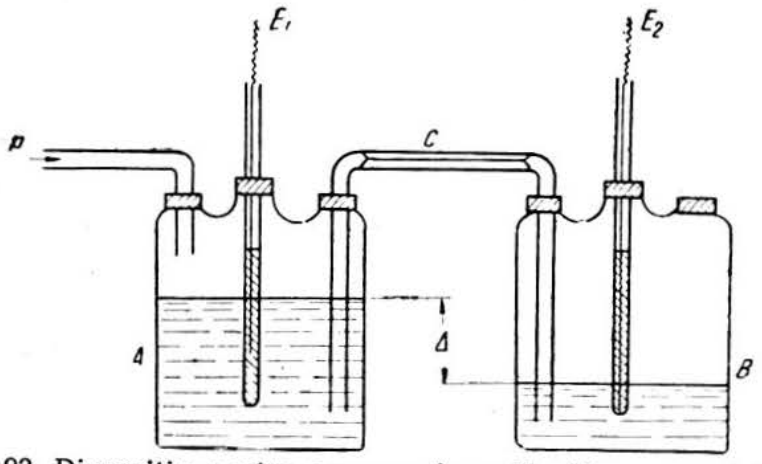


Fig. 92. Dispozitiv pentru punerea în evidență a potențialului de curgere:
A, B — vase de sticlă; E_1, E_2 — electrozi; *C* — tub capilar de legătură; Δ — diferența de nivel între cele două straturi de lichid.

stratul mobil de lichid al stratului dublu electric sînt antrenați, transportînd astfel sarcinile lor electrice către electrodul spre care se mișcă lichidul (în cazul fig. 92, către electrodul E_2). Ca rezultat al transportului de ioni cu stratul mobil, la celălalt electrod rămîn în exces ioni de semn contrar, iar electrodul respectiv (în cazul de mai sus E_1) capătă o sarcină de semn contrar. Între electrozi apare deci o diferență de potențial, care este potențialul de curgere.

Să determinăm expresia acestui potențial.

Viteza lichidului care curge prin capilară variază cu distanța x a stratului de lichid față de centrul tubului; conform relației lui Poiseuille ea este egală cu

$$p\,(r^2 - x^2) \,/\, 4\eta l \ , \tag{35}$$

în care r este raza tubului, iar l — lungimea tubului.

Partea mobilă a stratului dublu electric se găsește la distanța $r - \delta$ de centrul capilarei, unde δ este grosimea stratului dublu electric (fig. 93), astfel că viteza de mișcare u a stratului mobil va fi

$$u = \frac{p\ [r^2 - (r - \delta)^2]}{4\eta l} \ . \tag{36}$$

Dacă grosimea stratului dublu electric este foarte mică în comparație cu diametrul tubului, δ^2 se poate neglija față de $2r\delta$, și ecuația se reduce la

$$u = \frac{pr\delta}{2\eta l} \ . \tag{37}$$

Dacă una din păturile stratului dublu electric se deplasează în raport cu cealaltă, după cum se face la măsurarea potențialului de curgere, atunci intensitatea I a curentului ce apare este

$$I = 2\pi r u \rho_s, \tag{38}$$

unde $2\pi ru$ reprezintă mărimea suprafeței stratului dublu electric ce trece prin secțiunea transversală a tubului în unitatea de timp, iar ρ_s este densitatea sarcinilor electrice pe cm². Înlocuind pe u cu valoarea sa din ecuația (37) se obține

$$I = \frac{p \pi r^2 \rho_s \delta}{\eta l}. \tag{39}$$

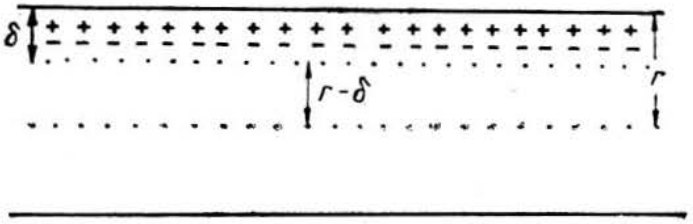


Fig. 93. Stratul dublu electric în capilare de curgere:
r — raza capilarei; δ — grosimea stratului dublu electric; $r-\delta$ — distanța dintre stratul mobil și centrul capilarei.

Notînd cu γ conductivitatea lichidului ce curge prin capilară, rezistența lichidului în capilară va fi

$$R = \frac{l}{\pi r^2 \gamma}, \tag{40}$$

în care l este lungimea capilarei și πr^2 — secțiunea transversală a capilarei. Dacă se notează cu E_p potențialul de curgere ce apare cînd lichidul se mișcă sub influența unei presiuni exterioare p, conform legii lui Ohm rezultă

$$E_p = I R = \frac{p \pi r^2 \rho_s \delta}{\eta l} \cdot \frac{l}{\pi r^2 \gamma} = \frac{p \rho_s \delta}{\eta \gamma} \tag{41}$$

și înlocuind ρ_s cu valoarea sa dedusă din ecuația cunoscută (21)

$$\zeta = \frac{4\pi \rho_s \delta}{D},$$

se obține pentru E_p expresia

$$E_p = \frac{\zeta D p}{4\pi \eta \gamma}. \tag{42}$$

Conform ecuațiilor (41) și (42), pentru o capilară dată sau pentru o diafragmă într-o soluție dată, potențialul de curgere este proporțional cu presiunea p. Această concluzie a fost verificată experimental în cazul curgerii apei și a soluțiilor apoase printr-o capilară de sticlă, precum și la curgerea apei printr-o diafragmă de celuloză. Dacă conductivitatea soluției este cunoscută, se poate determina potențialul electrocinetic cu ajutorul măsurătorilor potențialului de curgere, folosind ecuația (42). Valorile potențialului electrocinetic obținute în acest mod sînt foarte apropiate de valorile găsite prin electroosmoză sau prin alte metode; dacă se folosește însă o diafragmă cu pori mici se pot obține rezultate eronate, deoarece datorită forțelor electroosmotice, conductivitatea soluției în porii diafragmei, în special la soluțiile diluate, poate să fie foarte diferită de conductivitatea reală a soluției.

D. ELECTROFOREZA

Electroforeza constă în deplasarea particulelor unui sistem dispers (de exemplu o soluție coloidală), sub acțiunea unei diferențe de potențial, spre unul din electrozi. Fenomenul de electroforeză se poate produce cu cele mai variate sisteme disperse; astfel, în afară de sistemele solid-lichid (suspensii sau soluții coloidale) pot apărea fenomene de electroforeză și la sisteme disperse lichid-lichid (emulsii) sau la sisteme disperse lichid-gaz. Sub acțiunea cîmpului electric particulele pot migra fie spre anod (*anaforeză*), fie spre catod (*cataforeză*), după cum sînt încărcate negativ sau pozitiv. În grupa particulelor încărcate negativ față de apă se găsesc majoritatea solurilor liofobe: cele cu sulf, seleniu, telur, argint, aur, platină și celelalte metale platinice, sulfura de arsen, de stibiu, de mercur, pentoxidul de molibden, de vanadiu, acidul stanic, grafitul, glicogenul etc.

În grupa particulelor încărcate pozitiv față de apă se găsesc foarte mulți hidroxizi și oxizi metalici, ca de exemplu: hidroxidul de aluminiu, de fier, de crom, de cupru, de mercur, oxidul de uraniu, precum și solurile metalelor nenobile, ca de exemplu: solurile de plumb, bismut, fier, care în urma acțiunii oxidante a mediului de dispersie sînt acoperite cu un strat de hidroxid; de asemenea, se încarcă pozitiv particulele de sulfat de bariu, carbonat de bariu, oxid de zinc etc.

Fenomenul de electroforeză se produce chiar și în soluțiile disperse cu particule ultramicroscopice, de dimensiuni între 0,1 și 0,01 μ.

Viteza electroforetică. La deducerea legii cantitative a curgerii electroosmotice s-a presupus că lichidul curge printr-un tub capilar; cu alte cuvinte, sistemul studiat este echivalent cu un cilindru format dintr-un lichid mobil, înconjurat de un perete solid cilindric. Dacă se consideră, invers, că o particulă solidă se deplasează într-un cilindru lichid, viteza de mișcare a particulei va fi influențată de aceiași factori ca și la electroosmoză și, deci, poate fi determinată în mod analog.

Dacă în relația vitezei electroosmotice $u = \frac{V}{S}$ se înlocuiește V cu valoarea sa din relația (23), se obține

$$u_e = \frac{D\zeta E}{4\pi\eta l} \,. \tag{43}$$

Cînd gradientul de potențial este de 1 V/cm, adică $E = 1$ V și $l = 1$ cm, ecuația se reduce la

$$u_e = \frac{D\zeta}{4\pi\eta} \tag{44}$$

și reprezintă *viteza electroforetică* a particulei cilindrice. Ecuația (44) este valabilă pentru orice particulă solidă, lichidă sau gazoasă, aflată în suspensie în lichid. După S m o l u h o v s k i, relația (44) trebuie să fie independentă de forma particulelor mobile. Debye și Hückel au arătat mai tîrziu că dacă grosimea stratului dublu electric al particulei este

mare în comparație cu raza particulei, viteza electroforetică se exprimă prin ecuația

$$u_e = \frac{D\zeta}{6\pi\eta}, \tag{45}$$

care este analogă cu expresia efectului electroforetic din relația conductivității echivalente. Acest efect este egal (v. în cap. VI, Teoria modernă a conductibilității) cu $\frac{\varepsilon_\infty z}{6\pi\eta}$ pentru un gradient de potențial de 1 CGS e.s./cm; potențialul la distanța $1/\varkappa$ va fi egal cu $\psi = \frac{\varepsilon z \varkappa}{D}$, unde εz este sarcina ionului. În acest caz, mărimea care dă viteza ionului datorită efectului electroforetic va fi

$$u = \frac{\psi D}{6\pi\eta}. \tag{46}$$

În cazul particulelor coloidale relativ mari în raport cu dimensiunile ionilor, se poate înlocui ψ cu ζ și în acest caz relația (46) revine la (45). Pe de altă parte, relația (45) este corectă numai în cazul cînd particula este foarte mică în raport cu grosimea stratului dublu electric, deoarece în calculul lui Debye-Hückel cîmpul electric este considerat omogen, ca și viteza de deplasare, în toate punctele învelișului sferic; or, prezența unei particule de dimensiuni mai mari distruge omogenitatea cîmpului electric și a fluxului hidrodinamic. Deoarece grosimea $1/\varkappa$ crește cu diluția, ecuația trebuie să fie aplicabilă particulelor mici și în soluție diluată. Pentru particule relativ mari, Henry propune relația

$$u_e = \frac{\zeta D}{6\pi\eta} \cdot \frac{3\gamma_s}{2\gamma_s + \gamma_p}, \tag{47}$$

în care γ_s și γ_p sînt conductivitățile soluției și particulei. Dacă particula este neconducătoare, ecuația (47) trece în (46); același lucru este valabil și pentru particulele de formă cilindrică, a căror axă corespunde cu direcția cîmpului electric; dacă axa particulei este perpendiculară pe direcția cîmpului, relația (44) devine

$$u_e = \frac{D\zeta}{8\pi\eta}.$$

Controversele teoretice în ce privește utilizarea relațiilor (44) și (45), în funcție de forma particulei, au fost studiate și experimental, însă rezultatele obținute nu sînt concludente.

Tot ca fenomen electroforetic trebuie considerată devierea firelor de păr sau a firelor metalice suspendate între doi electrozi prin care trece un curent electric. Cohen a observat acest fenomen la sîrmele metalice subțiri, suspendate de un fir de mătase, într-un vas cu apă sau soluție apoasă (fig. 94).

La trecerea curentului electric se produce o deviere a firului la dreapta sau la stînga, în funcție de sarcina electrică a suprafeței sale.

A. Dumanski a folosit o metodă analogă pentru determinarea semnului potențialului electrocinetic al firelor, precum și la determinarea punctului izoelectric pentru firele de gelatină, mătase etc.

După cum viteza de curgere a lichidului printr-o membrană poroasă este influențată de potențialul electrocinetic, tot așa și viteza de sedimentare a particulelor este micșorată de sarcina electrică a suprafeței, respectiv de potențialul său electrocinetic.

În tabela 55 se dau mobilitățile electroforetice pentru o serie de emulsii, suspensii și soluri în apă.

Dacă se compară vitezele electroforetice indicate în tabela 55 cu vitezele absolute ale ionilor din tabela 29 se observă că sînt de același ordin de mărime; excepție fac ionii H^+ și OH^-, care pentru cauzele arătate au o viteză absolută mult mai mare decît a celorlalți ioni.

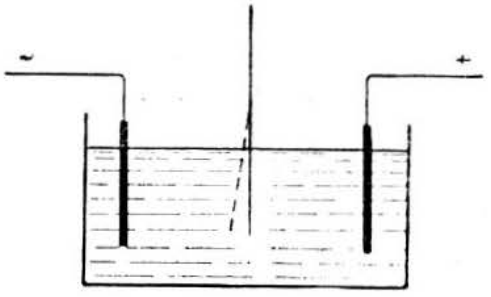


Fig. 94. Electroforeza firelor suspendate între doi electrozi.

Tabela 55

Mobilitățile electroforetice pentru o serie de emulsii, suspensii și soluri în apă

Substanța	Dimensiunea particulei μ	u_e cm/V · s	ζ mV	Substanța	Dimensiunea particulei μ	u_e cm/V · s	ζ mV
Emulsie de ulei	2	$32 \cdot 10^{-5}$	—46	$Fe(OH)_3$ (sol)	100 mμ	$30 \cdot 10^{-5}$	+44
Emulsie de parafină	724 mμ	$22{,}4 \cdot 10^{-5}$	—57,6	Platină (sol)	—	$20 \cdot 10^{-5}$	—30
Cuarț (suspensie)	1	$30 \cdot 10^{-5}$	—44	As_2S_3 (sol)	—	$42{,}3 \cdot 10^{-5}$	—89,5
Argilă (suspensie)	1	$19{,}9 \cdot 10^{-5}$	—48,8	Licopodiu	35	$25 \cdot 10^{-5}$	—37
Aur (sol)	—	$40 \cdot 10^{-5}$	—58	FeO • OH (sol)	100 mμ	$37{,}4 \cdot 10^{-5}$	+52

Determinarea potențialului electrocinetic. După cum prin măsurători ale vitezei de curgere electroosmotică se poate determina potențialul electrocinetic al peretelui solid, tot astfel determinînd printr-o metodă oarecare experimentală (a se vedea mai departe) viteza electroforetică, se poate determina mărimea potențialului electrocinetic al particulelor coloidale.

Plecînd deci de la relația (44) și ținînd seamă că u_e este dat în această relație în unități electrostatice absolute, făcînd transformarea în volți se obține

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u_e}{D} \cdot 9 \cdot 10^4 \text{ [V]}. \qquad (48)$$

Astfel, mobilitatea electroforetică a particulelor de cuarț și a bulelor de aer în apă este cuprinsă întotdeauna între $2 \cdot 10^{-5}$ și $4{,}1 \cdot 10^{-5}$ cm/V · s; deoarece pentru apă $\eta = 0{,}01$ P iar $D = 80$, din relația (48) rezultă că potențialul electrocinetic este cuprins între 0,03 și 0,06 V, ceea ce corespunde cu valorile indicate în tabela 55.

Deși viteza electroforetică este de același ordin de mărime cu viteza absolută a ionilor, conductivitatea soluțiilor coloidale este foarte mică, deoarece numărul particulelor ce transportă curentul este foarte mic față de o concentrație ionică normală.

Influența electroliților asupra migrării electroforetice. Prezența electroliților într-o soluție dispersă influențează atît viteza de deplasare a particulelor, cît și sensul deplasării. Astfel, particulele de AgJ, precipitate într-un exces de azotat de argint, migrează spre catod, datorită adsorbției de ioni Ag^+; aceleași particule, într-un exces de iodură de potasiu, adsorb ioni J^-, se încarcă negativ și se deplasează spre anod (după cum s-a arătat, particulele adsorb ioni sau grupări de ioni care au un element comun cu nucleul particulei).

Prezența electroliților influențează, după cum s-a arătat, potențialul electrocinetic; prin urmare, va fi influențată și viteza de migrare a particulelor.

Potențialul ζ are un rol important și la stabilitatea particulelor coloidale; cu cît potențialul electrocinetic este mai mare, cu atît particulele se vor respinge mai mult și cu atît sistemul dispers va fi mai stabil. Există o valoare minimă de potențial ζ, sub care coloidul coagulează, deoarece particulele nu se mai resping suficient și se pot uni în particule mai mari; acest potențial minim este numit *potențial critic;* de exemplu, la particulele disperse de ulei de cilindru potențialul critic este de 0,03 V.

Influența electroliților asupra potențialului electrocinetic urmează și aici regula valenței; cu cît valența ionului adăugat este mai mare, cu atît influența asupra potențialului ζ este mai accentuată. Astfel solul de argint în apă migrează spre anod. Prin adăugare de sulfat de aluminiu în concentrații crescînde, viteza de migrare a particulei coloidale de argint scade întîi pînă la zero, apoi crește, dar își schimbă direcția și particula migrează spre catod. La viteza de migrare egală cu zero, potențialul electrocinetic este zero; această stare este, după cum s-a arătat, starea izoelectrică în care solul este nestabil și coagulează foarte ușor.

Semnul sarcinilor la particulele coloidale se poate determina experimental cu ajutorul unei sonde pentru electroforeză. Aparatul (fig. 95) este format din doi electrozi circulari construiți dintr-o placă de cupru și una de zinc, cu diametrul de circa 5 mm, așezați orizontal, unul deasupra celuilalt, la distanță de 2—3 mm.

Electrozii sînt sudați la sîrme de platină, sudate și izolate în tuburi de sticlă. La capetele superioare ale tuburilor de sticlă, sîrmele sînt legate între ele.

Prin cufundarea sondei în soluția coloidală, ea se comportă ca un element galvanic în scurtcircuit. Sub influența diferenței de potențial

dată de sondă, particulele coloidale se deplasează în direcția electrodului cu sarcina de semn contrar în raport cu sarcina particulelor; după un timp scurt, la celălalt electrod (de același semn cu particulele) apare o fișie îngustă luminoasă.

Studiul cantitativ al electroforezei. Există două metode folosite la studiul cantitativ al electroforezei: metoda macroscopică și metoda microscopică.

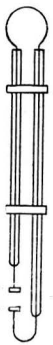


Fig. 95. Sondă de electroforeză pentru determinarea sarcinii particulelor coloidale.

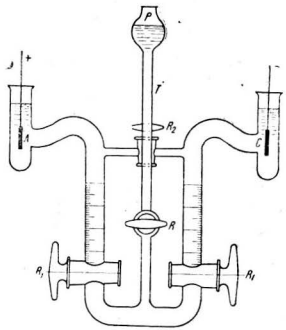


Fig. 96. Dispozitiv simplu de electroforeză pentru determinări macroscopice.

În prima metodă se observă viteza de deplasare a suprafeței de separație dintre soluția coloidală și un *lichid secundar*. (Pentru a evita polarizarea electrozilor, schimbarea sarcinii și coagularea particulelor coloidale la electrozi, cum și alte procese secundare, electrozii care conduc curentul nu se cufundă direct în soluția coloidală, ci într-un lichid aflat în contact direct cu solul, care a fost numit lichid secundar.)

În metoda microscopică se observă deplasarea particulelor sistemului descris, fie la microscop, fie la ultramicroscop.

1. *Metoda macroscopică.* Unul din cele mai simple aparate este arătat în fig. 96. Aparatul este format dintr-un tub larg în formă de *U*, prevăzut la partea inferioară cu robinetele R_1; la mijlocul tubului se găsește sudat tubul îngust *T*, prevăzut cu robinetul *R* și pîlnia *P* care servește la umplerea aparatului cu soluția coloidală de studiat. Se introduce la început prin pîlnia *P* o cantitate de soluție, ținînd robinetul *R* închis. Se deschid cu grijă robinetele R_1 și *R*, astfel încît soluția să pătrundă în canalele robinetelor R_1; se observă ca în canale să nu fie bule de aer și solul să nu treacă în partea superioară a tubului în *U*. Se închid robinetele R_1 și tubul îngust se umple cu sol, în timp ce tu-

bul în U se umple cu lichidul secundar, ținînd robinetul R_2 deschis pentru a face umplerea mai rapidă printr-o singură ramură a tubului în U. Robinetul R_2 se închide apoi.

Deschizînd din nou robinetele R_1, soluția coloidală din T pătrunde în partea superioară a tubului în U pînă la un nivel oarecare; se obține astfel o suprafață de separație între soluția coloidală și lichidul secundar, precis conturată. În lichidul secundar se cufundă electrozii A și C de platină, legați la o sursă de curent continuu. La trecerea curentului soluția coloidală se va deplasa; într-unul din brațe se observă viteza de ridicare a suprafeței de separație, iar în celălalt braț viteza de coborîre.

Un aparat simplu a fost propus de Ceaikovski. Aparatul (fig. 97) este format dintr-un tub *1* curbat în unghi drept la ambele capete; brațele laterale *2*, gradate, sînt lărgite la partea superioară, unde se fixează două tuburi îndoite *3*, în care se așază electrozii legați la sursa de curent. În ramura mijlocie *4* se fixează cu un dop pipeta *5*, în care se află soluția coloidală de studiat. Capătul pipetei nu trebuie să atingă pereții tubului *1*. Se umple aparatul aproximativ pe jumătate cu lichidul secundar. Se umple pipeta cu soluție coloidală și se fixează la aparat; se deschide clema pipetei și se lasă să curgă cu încetul solul în tub. Acesta împinge lichidul secundar în brațele gradate *2*, formînd la nivelul necesar o suprafață de separație între sol și soluția secundară. Spre deosebire de primul aparat, dispozitivul Ceaikovski evită polarizarea electrozilor, deoarece capetele tuburilor *3* se umplu cu gel de agar-agar saturat cu KCl, care separă electrozii așezați la partea superioară într-o soluție de $CuSO_4$.

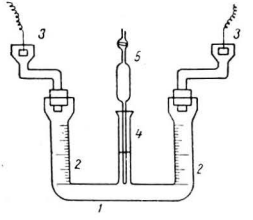


Fig. 97. Aparatul de electroforeză al lui Ceaikovski, pentru măsurători macroscopice:
1 — tub în U; *2* — brațele laterale; *3* — tuburi conținînd electrozii; *4* — tub central vertical; *5* — pipetă cu soluția coloidală.

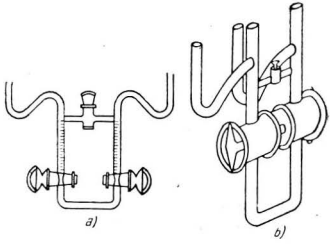


Fig. 98. Variante ale aparatului lui Ceaikovski.

Cel mai răspîndit este aparatul reprezentat în fig. 98, *a*, format dintr-un tub în U prevăzut cu două robinete la partea inferioară; canalele robinetului au același diametru cu al tubului; o modificare a acestui aparat (fig. 98, *b*) a fost propusă de A. I. Rabinovici și E. V. Fodiman.

Robinetul de legătură, care se vede la ambele tipuri la partea superioară, servește la egalarea nivelelor lichidului în cele două ramuri.

O metodă modernizată și mult îmbunătățită, care permite măsurători foarte precise, a fost propusă de T i s e l i u s în anul 1930; deplasarea suprafeței de separație se poate urmări vizual, determinînd indicele de refracție cu ajutorul unui dispozitiv Toepler. Această metodă, foarte mult utilizată, dă rezultate asemănătoare cu metoda microscopică; aparatul folosit în acest scop (fig. 99) și modul de lucru constau în următoarele:

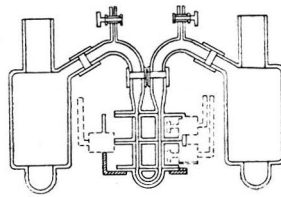


Fig. 99. Aparatul Tiselius pentru determinarea cantitativă a electroforezei.

Soluția coloidală se găsește în tubul în *U*, ale cărui ramuri pot fi apropiate sau depărtate cu ajutorul aerului sub presiune, astfel că ele pot fi separate și cercetate izolat. Partea superioară a tubului în *U* și vasele mari destinate pentru legătura cu electrozii reversibili Ag/AgCl sînt umplute cu o soluție tampon avînd aceeași conductivitate cu a soluției coloidale. În acest mod se reduce influența produselor de electroliză care se formează pe electrozi și ar putea să ajungă pînă la soluția coloidală. Printr-o formă potrivită a secțiunii tubului este îmbunătățit schimbul de căldură cu termostatul în care este introdus aparatul; în afară de aceasta, se lucrează la 4°C, unde soluțiile apoase au densitate maximă, astfel că densitatea variază puțin cu temperatura. În felul acesta, curenții de convecție sînt apreciabil micșorați și deci nu mai pot influența delimitarea stratului de separație.

Prin aceste modificări și ameliorări ale condițiilor de lucru se poate ajunge să se separe cantitativ unul de altul componentele pure ale unei soluții coloidale, ca de exemplu proteinele serului de sînge.

2. *Metoda microscopică.* Mobilitatea particulelor în cîmpul electric poate fi urmărită fie cu microscopul, fie cu ultramicroscopul. Metoda are avantajul că elimină erorile și dificultățile produse de alegerea soluției secundare, iar pe de altă parte se poate aplica atît emulsiilor, cît și suspensiilor.

Soluția dispersă de studiat se introduce într-o celulă specială, care se așază sub obiectivul microscopului și în care se găsesc și cei doi electrozi legați la o sursă de curent. Celula poate fi *plană* sau *cilindrică*.

Celula plană este formată dintr-o lamă de microscop și dintr-o lamelă de acoperire, între care se așază două foițe de platină ce servesc drept electrozi. Între cele două lame se introduc cîteva picături de lichid și marginile lamelei se ung cu vaselină.

Celula cilindrică este formată dintr-o cuvă cilindrică cu diametru foarte mic, ale cărei extremități sînt continuate cu două tuburi de sticlă cu diametrul și mai mic în care se găsesc electrozii.

Ambele celule pot fi considerate sisteme închise, în care curgerea este laminară.

În determinări se folosește metoda propusă de Smoluhowski, luîndu-se în considerare că viteza de migrare variază cu nivelul unde se află particula; astfel, lîngă pereți, din cauza electroosmozei particulele se pot deplasa și în sens contrar. Se observă întotdeauna că viteza particulelor crește în apropiere de mijlocul celulei. Pentru determinarea vitezei reale de electroforeză a particulelor în suspensie, trebuie să se urmărească migrarea lor la o distanță de perete egală cu 1/5 din diametrul celulei. În măsurătorile precise se fac o serie de determinări la distanțe diferite de peretele celulei și se introduce corecția pentru mișcarea electroosmotică. Diferența algebrică între viteza electroforetică corectată și viteza particulelor în apropierea peretelui este egală cu mobilitatea electroosmotică a lichidului în celula dată.

Gradientul de potențial aplicat se poate calcula din mărimea intensității curentului și din rezistența soluției între electrozi.

Electroforeza în zone pe suport inert. Separarea electroforetică într-o soluție cu mai multe componente, bazată pe diferența între vitezele electroforetice ale componentelor respective, nu dă rezultate bune, deoarece granițele de migrare se acoperă parțial unele pe altele, astfel încît diversele componente pot fi puse în evidență numai calitativ.

Dacă electroforeza se face însă într-un mediu inert solid, fiecare component al amestecului apare sub forma unei zone distincte, separată complet de zona componentului vecin.

Tiselius a numit primul tip de electroforeză *electroforeză în frontiere*, iar al doilea tip *electroforeză în zone*. Electroforeza în frontiere, cea mai veche dintre cele două tipuri, este o excelentă metodă pentru determinarea vitezei electroforetice a particulelor cu greutate moleculară mare și pentru analiza cantitativă a componentelor amestecurilor proteice naturale. Această metodă este însă inaplicabilă la studiul particulelor cu greutate moleculară mică, iar pe de altă parte nu permite o separare preparativă (nu numai analitică) a componentelor; în cazul cel mai favorabil se pot separa din soluție componentul cel mai rapid și componentul cel mai lent. Din aceste cauze, cu toată dezvoltarea rapidă a electroforezei libere în frontiere, cercetările moderne s-au extins spre electroforeza într-un suport inert, impregnat cu electrolit, adică spre electroforeza în zone; aceste cercetări au luat în ultimul timp un avînt deosebit, datorită progreselor făcute în cromatografia de repartiție, a cărei tehnică se aseamănă în multe privințe cu a electroforezei în zone.

Ca mediu inert se folosește, ca și în cromatografie, gelul de silice, amidonul, pulberea de celuloză, de sticlă, azbestul, fecula de cartof, hîrtia etc.; de asemenea, se folosește în mare măsură tehnica cromatografică la prepararea coloanelor de geluri sau alte medii inerte și la punerea în evidență prin electroforeză a substanțelor, cu diferiți revelatori utilizați în cromatografie.

Principiul electroforezei în zone. În tehnica clasică indicată de Tiselius, soluția proteică se așază la fundul tubului în *U* (fig. 99), iar deasupra se introduce o soluție tampon în echilibru cu soluția proteică. Sub influența unui cîmp electric, diversele tipuri de proteine se deplasează cu viteze diferite, formînd o serie de frontiere. Printr-o metodă optică potrivită, gradienții de concentrație ai frontierelor sînt puși în evidență și înregistrați în funcție de înălțimea la care se găsesc în una sau alta din ramurile tubului în *U*. Stabilizarea frontierelor se realizează prin gravitație, adică densitatea electrolitului descrește de jos în sus în tubul în *U*.

Această metodă prezintă multe inconveniente: greutate în studiul migrației ionilor mici și în izolarea prin electroforeză a diverselor fracțiuni, utilizarea unei mari cantități de proteine etc.; pentru evitarea acestor neajunsuri s-a propus utilizarea pulberilor și gelurilor impregnate cu electrolit, cu scopul de a stabiliza în zone separate substanțele care se deplasează electroforetic. În această nouă tehnică electroforetică, substanțele din amestecul studiat apar sub formă de pete sau de linii într-un punct al masei-suport inerte, de exemplu al unei foi de hîrtie de filtru impregnată cu un electrolit.

Componentele proteice, de exemplu, ionizate în oarecare măsură de *p*H-ul soluției care udă mediul inert, migrează sub influența cîmpului electric aplicat, cu viteze diferite în foaia de hîrtie de filtru. După un timp suficient, banda se usucă și se developează cu un revelator specific; datorită suportului inert, diferitele zone de substanțe separate prin migrarea electroforetică nu se deformează și apar sub forma unei serii de pete sau de benzi colorate, separate net unele de altele. Figura obținută se aseamănă mult cu o cromatogramă pe hîrtie, cu toate că fenomenul fizic este complet diferit. Prin această metodă se obțin separări complete ale diverselor zone; metoda poate fi aplicată la substanțe cu greutate moleculară mică (amino-acizi, vitamine azotate etc.), precum și la substanțe cu greutate moleculară mare, cum sînt proteinele. Influența temperaturii este mai puțin importantă, deoarece suportul inert împiedică parțial perturbațiile la frontierele zonelor, prin convecție calorică.

Electroforeza cu mase de suport inert permite o tehnică excelentă pentru purificarea substanțelor ionizabile; dificultatea cea mai importantă constă în alegerea unui suport cu o putere adsorbantă cît mai mică.

E. ELECTRODIALIZA. ELECTROULTRAFILTRAREA. ELECTROSTENOLIZA

Electrodializa. Prin dializă obișnuită se înțelege procedeul de purificare a unui coloid de un electrolit (sau invers) cu ajutorul unei membrane semipermeabile, care lasă să treacă electrolitul, nu însă și coloidul. Acest proces poate fi accelerat dacă se suprapune dializei simple și un curent continuu; procedeul acesta se numește *electrodializă*.

Aparatul de electrodializă (electrodializor) cel mai simplu este format dintr-un vas împărțit în trei compartimente, prin două diafragme po-

roase (fig. 100). În cele două compartimente *A* și *C* exterioare se introduc electrozii cufundați de obicei în apă, iar în compartimentul central *M* se introduce soluția care trebuie purificată.

Procedeul de electrodializă este un adevărat fenomen de electroliză, în care ionii migrează, prin diafragmă, după sarcina lor, în cele două compartimente exterioare, spre electrozii respectivi.

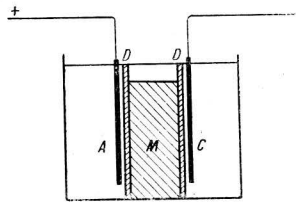


Fig. 100. Dispozitiv pentru electrodializă: *A* — compartiment anodic; *C* — compartiment catodic; *D* — diafragme; *M* — compartiment central.

Această purificare se numește, obișnuit, *purificare electroosmotică*, denumire improprie, deoarece fenomenul de electrodializă nu depinde sau depinde în foarte mică măsură de fenomenul de electroosmoză.

În timpul purificării soluția din compartimentul central *M* sărăcește în ioni în mod continuu; sărăcirea este accentuată și prin mărirea diluției cu apa care intră prin electroosmoză spre sfîrșitul purificării; acest fenomen dăunător trebuie împiedicat. De asemenea, trebuie să se țină seamă că, la electrodializă, sarcina electrică a diafragmei sau a membranei întrebuințate joacă un rol important, deoarece aceasta favorizează sau oprește trecerea ionilor. De asemenea, puterea de adsorbție a coloidului față de ionii adsorbiți este un factor important în electrodializă.

E. Heymann, pe baza unui calcul matematic, a stabilit că viteza procesului de purificare prin electrodializă este cel puțin de 20 de ori mai mare decît în dializa simplă, în condiții de lucru identice, iar în unele cazuri chiar mult mai mare; astfel, îndepărtarea electrolitului din serul de sînge, care prin dializă simplă necesită circa 42 ore, se poate face prin electrodializă numai în 15 min.

În general, cationii, care au o mobilitate mai mare, migrează mai ușor în compartimentul catodic decît anionii spre compartimentul anodic. Pentru a împiedica apariția unei forțe electromotoare de concentrație, datorită diferenței de concentrație între anioni și cationi, este avantajos să se monteze înaintea catodului o diafragmă neutră (pergament, pînză deasă de cînepă etc.), iar în fața anodului, o diafragmă pozitivă (stofă de lînă impregnată cu gelatină cu crom, piele tăbăcită cu chinonă etc.). În ce privește tendința apei de a curge electroosmotic către catod, se poate împiedica acest fenomen cu ajutorul unei diafragme cu un potențial potrivit, care să oprească trecerea apei.

Electrodializa se întrebuințează practic pentru purificarea diferitelor substanțe coloidale sau substanțe neconducătoare cu molecula mare: albuș de ou, seruri, clei, gelatină, glicerină, zahăr; de asemenea,

se mai utilizează pe scară mare ca metodă pentru purificarea apei, ca metodă pentru impregnarea stofelor, pentru tăbăcirea pieilor etc.

Aparatele pentru electrodializă se pot împărți în două tipuri principale, după forma diafragmei (membranei): aparate cu membrane verticale și aparate cu membrane în formă de sac.

Un aparat pentru micro-electrodializă, deosebit de simplu, a fost descris de B a e r; el este format din trei cilindri concentrici de sticlă, ale căror membrane orizontale sînt lipite și întărite cu lac de celuloză.

Sarcina electrică a diafragmei și mărimea porilor joacă un rol principal în purificarea prin electrodializă.

Electroultrafiltrarea. Această metodă de filtrare constituie o reunire a principiilor fundamentale ale electrodializei și ale ultrafiltrării. La electroultrafiltrare, în locul membranelor-diafragme întrebuințate în electrodializă, se folosesc două membrane pentru ultrafiltrare așezate orizontal; în compartimentele laterale se găsesc cei doi electrozi. În unul din compartimentele laterale se face un vid înaintat cu ajutorul unei pompe de vid; în celălalt compartiment lateral intră în permanență un curent de apă. În acest fel produsele de electroliză obținute în cele două compartimente sînt îndepărtate prin spălare de curentul de apă.

Electrostenoliza. Electrostenoliza, observată pentru prima oară de B r a u n în 1891, este un fenomen foarte apropiat de electroosmoză. Dacă se supune la electroliză soluția unei sări în două compartimente care comunică între ele printr-un tub capilar, se observă că în tubul capilar are loc o depunere de metal sau o degajare de gaz. Explicarea dată mai tîrziu de Cohen este următoarea: peretele tubului capilar se încarcă negativ în urma electroosmozei și datorită acestui fapt ionii metalici pozitivi sînt atrași și descărcați de peretele tubului capilar.

Dacă în locul tubului capilar se folosește o diafragmă poroasă, peretele diafragmei încărcat negativ va descărca în același fel ionii pozitivi.

CAPITOLUL XII

POLARIZARE ŞI SUPRATENSIUNE

A. TENSIUNEA DE DESCOMPUNERE

În capitolele precedente f.e.m. a elementelor galvanice reversibile şi potenţialul electrozilor reversibili au fost studiaţi în condiţiile în care curentul ce trecea prin circuit avea a valoare neglijabilă, practic egală cu zero, astfel încît electrozii aproape nu ieşeau din starea lor de echilibru. În acest capitol se vor studia fenomenele ce au loc atunci cînd curentul din circuit are o valoare finită.

Tensiunea de descompunere. Electroliza unei soluţii oarecare nu are loc într-o măsură apreciabilă decît atunci cînd tensiunea aplicată celulei de electroliză depăşeşte o anumită valoare minimă, numită *tensiune de descompunere electrolitică.*

Se va lua ca exemplu o soluţie de acid clorhidric, care se electrolizează cu doi electrozi indiferenţi, de exemplu de platină. Dacă se aplică la cei doi electrozi o tensiune mică, de exemplu 0,1 V, în primul moment trece un şoc de curent, a cărui tensiune scade însă imediat. Cu alte cuvinte, la această tensiune electroliza nu poate avea loc un timp mai îndelungat. Explicaţia este următoarea: în momentul închiderii circuitului începe electroliza: la catod se descarcă hidrogen, iar la anod, clor. Sub acţiunea acestor gaze catodul devine electrod de hidrogen, iar anodul, electrod de clor, al căror potenţial, conform relaţiei lui Nernst, este funcţie de presiunea gazelor din jurul electrozilor. Cu cît presiunea gazului este mai mare, cu atît potenţialul electrodului de hidrogen devine mai negativ, iar al celui de clor, mai pozitiv. Prin urmare, soluţia de acid clorhidric cu cei doi electrozi a devenit un element galvanic, a cărui f.e.m. este în opoziţie cu tensiunea aplicată. În acest caz, se spune că electrozii de platină s-au polarizat. F.e.m. a elementului care a luat naştere este *f.e.m. de polarizare.*

Sub denumirea de *polarizare se înţelege totalitatea fenomenelor care fac ca, la trecerea curentului, f.e.m. a unui element galvanic sau potenţialul unui electrod să difere de valoarea pe care o are la o intensitate de curent neglijabilă.*

Primul şoc de curent scade la zero îndată ce hidrogenul şi clorul au ajuns la o presiune la care f.e.m. a elementului care s-a format a atins valoarea tensiunii exterioare, în cazul dat, 0,1 V, deoarece sînt în opoziţie două tensiuni egale şi de sens contrar, a căror rezultantă este zero.

După primul şoc valoarea curentului nu scade chiar la zero, ci se menţine la o valoare foarte mică, numită *curent rezidual.* Existenţa

curentului rezidual se datorește faptului că gazele descărcate la electrozi difuzează încet în soluție sau în atmosferă, și prin celulă trebuie să treacă un curent slab care să completeze aceste pierderi, pentru a menține gazele la presiunea cerută de valoarea f.e.m. Deoarece difuziunea, în condițiile date, este un proces lent și, prin urmare, în unitatea de timp trebuie completate cantități foarte mici de gaz, și valoarea curentului rezidual este foarte mică. Acest fenomen, adică îndepărtarea de la electrod a substanțelor care determină polarizarea, se numește *depolarizare*. Între cauzele depolarizării figurează aproape totdeauna difuziunea, însă de multe ori intervin și reacții chimice (depolarizare chimică); astfel, în cazul menționat, dacă clorul descărcat la anod ajunge la catod, se combină cu hidrogenul, formînd acid clorhidric, și concentrația hidrogenului la catod scade nu numai în urma difuziunii, ci și a reacției chimice. Același lucru este valabil și pentru anod, dacă ajunge acolo hidrogen; această depolarizare accentuată va avea ca urmare o creștere a curentului rezidual.

Dacă în experiența de mai sus se aplică o tensiune mai mare, de exemplu 0,5 V, se va observa din nou, pentru scurt timp, trecerea unui curent, care va continua electroliza pînă cînd presiunea gazelor va atinge valoarea corespunzătoare f.e.m. de polarizare, egală cu 0,5 V. După aceasta curentul scade din nou la valoarea curentului rezidual. În acest caz, curentul rezidual este puțin mai mare, deoarece presiunea gazelor fiind mai ridicată, și difuziunea va fi mai accentuată. Se observă același fenomen, atît timp cît valoarea tensiunii exterioare nu depășește 1,36 V, care este f.e.m. a unui element format dintr-un electrod de hidrogen și unul de clor, presiunea gazelor fiind de 1 At. Dacă la celula de electroliză se aplică o tensiune mai mare decît 1,36 V, de exemplu 1,6 V, electroliza va continua pînă cînd presiunea gazelor atinge presiunea exterioară și acestea încep să se degaje în atmosferă, iar forța electromotoare a elementului format va atinge valoarea de 1,36 V. F.e.m. de polarizare nu poate crește peste această valoare, presiunea gazelor neputînd depăși 1 At. Dacă tensiunea de electroliză E este mai mare decît forța electromotoare de polarizare E_p, atunci diferența între cele două tensiuni, în cazul dat 0,24 V, va determina o electroliză continuă, cu o intensitate de curent de

$$I = \frac{E - E_p}{R}, \tag{1}$$

în care R este rezistența soluției de electrolit.

Se numește *tensiune de descompunere* tensiunea minimă la care apar fenomene vizibile și continue de electroliză; ea este cel puțin egală cu diferența algebrică a potențialelor reversibile ale celor doi electrozi față de electrolitul dat, metalele găsindu-se în formă compactă, iar gazele la presiunea de 1 At.

În cazul cînd în soluție se găsesc mai mulți ioni, electroliza va avea loc cu o intensitate constantă, atunci cînd tensiunea aplicată va depăși cu o valoare oricît de mică diferența algebrică a potențialelor de descărcare ale cationului și anionului care se separă mai ușor din soluție.

Potenţialul de dizolvare şi de descărcare. Dacă se introduce un metal Me în soluţia ionilor săi, el formează în general un electrod reversibil, de tipul Me/Me^+, al cărui potenţial reversibil se notează cu e. Dacă sursa de curent este astfel legată de celula de electroliză care cuprinde electrodul, încît acesta este transformat în anod, atunci prin creşterea tensiunii exterioare potenţialul său devine tot mai pozitiv. Îndată ce potenţialul electrodului întrece valoarea e cu o cantitate infinitezimală, el începe să se dizolve trimiţînd ioni în soluţie. Cu alte cuvinte, potenţialul de dizolvare al unui metal trebuie să fie egal cu potenţialul său reversibil faţă de electrolitul dat şi va depinde desigur de concentraţia sau activitatea ionilor săi din soluţie, conform relaţiei

$$e = e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^+}.$$

Din contră, dacă electrodul este transformat în catod, la creşterea tensiunii exterioare potenţialul său va deveni din ce în ce mai negativ. Îndată ce potenţialul va depăşi în valoare negativă potenţialul e cu o cantitate infinitezimală, va avea loc procesul invers de descărcare a ionilor săi pe electrod. Prin urmare, potenţialul de descărcare al unui ion metalic trebuie să fie egal cu potenţialul de dizolvare al metalului respectiv şi deci egal cu potenţialul său reversibil în raport cu electrolitul dat.

În cazul descărcării ionilor de hidrogen, potenţialul de descărcare va trebui să fie egal cu potenţialul electrodului de hidrogen, reversibil cu ionii săi la concentraţia dată, presiunea hidrogenului gazos fiind de 1 At:

$$e_{H_2} = \frac{RT}{F} \ln K \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}.$$

Pentru anioni, la anod, se aplică aceleaşi considerente ca şi pentru cationi la catod. Potenţialul lor de descărcare, de exemplu al ionilor Cl^-, Br^-, J^-, OH^-, trebuie să fie principial egal cu potenţialul reversibil al substanţei care rezultă, de exemplu Cl_2, Br_2, J_2 sau O_2 faţă de electrolitul dat.

Calculul tensiunii de descompunere. Tensiunea de descompunere fiind principial egală cu diferenţa algebrică a potenţialelor reversibile ale celor doi electrozi, ce se formează în urma procesului de electroliză, se poate calcula cunoscînd potenţialele normale (standard) respective şi activitatea (concentraţia) ionilor în soluţie.

Dacă ionii din soluţie sînt la concentraţie finită, mai mult sau mai puţin apropiată de concentraţia normală în ioni, se pot folosi, pentru un calcul aproximativ, ca valori ale potenţialelor de descărcare, chiar valorile potenţialelor standard (exemplul a), deoarece valoarea potenţialului de electrod variind cu $\pm 0{,}059/z$ volţi la 25°, cînd concentraţia ionică creşte sau scade de 10 ori, erorile făcute sînt mici.

Dacă unul sau ambii ioni care se descarcă sînt la concentrație foarte slabă (exemplul *b*), va trebui să se țină seamă de valoarea reală a potențialului de descărcare, adică să se ia în considerare concentrația ionilor din soluție.

a) Să determinăm, de exemplu, tensiunea de descompunere a unei soluții normale de $CuSO_4$ în H_2SO_4 normal, electrozii fiind de platină. În soluție se află cationii Cu^{2+} și H^+ și anionii SO_4^{2-} și OH^-. Dintre aceștia, mai ușor se vor descărca la catod cuprul, iar la anod ionul hidroxil, cu următoarele potențiale normale:

$$Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2\varepsilon;\ e^\circ = 0{,}34\ V$$

și

$$2OH^- \rightarrow H_2O + {}^1/_2O_2 + 2\varepsilon;\ e^\circ = 1{,}23\ V$$

Atunci, tensiunea de descompunere va fi:

$$E = e^\circ_{O_2} - e^\circ_{Cu} = 1{,}23 - 0{,}34 = 0{,}89\ V.$$

Dacă în exemplul de mai sus electrozii sînt de cupru, la electrozi au loc procesele următoare: la catod ionii Cu^+ din soluție se descarcă pe electrod după schema

$$Cu^{2+} + 2\varepsilon \rightarrow Cu,$$

iar la anod cuprul trimite ioni în soluție după schema

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\varepsilon.$$

Prin urmare, la cei doi electrozi cuprul este în contact cu aceeași soluție care conține ionii săi la o anumită activitate $a_{Cu^{2+}}$. În acest caz, cele două potențiale vor fi egale între ele și egale cu:

$$e_{Cu} = e^\circ_{Cu} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}},$$

iar tensiunea de descompunere va fi

$$E = e_a - e_c = 0, \qquad (2)$$

în care e_a și e_c reprezintă potențialul anodului, respectiv al catodului. Prin urmare, în acest caz f.e.m. de polarizare este egală cu zero și electroliza va începe la o tensiune exterioară oricît de mică.

b) În soluții mai concentrate, sau cînd se cere să se obțină valori mai precise pentru tensiunea de descompunere, trebuie să se introducă activitatea în locul concentrațiilor. Să determinăm, de exemplu, tensiunea de descompunere a unei soluții de clorură de sodiu cu electrozi indiferenți, așa cum se întîmplă la fabricarea hidroxidului de sodiu cu catod solid. În compartimentul catodic, unde se formează hidroxidul de sodiu, concentrația electrolitului este aproximativ 100 g/l NaOH și 190 g/l NaCl, iar în compartimentul anodic, 265 g/l NaCl. În soluție se vor găsi ionii Na^+, H^+, Cl^- și OH^-. Dintre aceștia, mai ușor se vor descărca la catod H^+, iar la anod, Cl^-. Tensiunea de descompunere va fi

$$E = e_{Cl_2} - e_{H_2}.$$

Potenţialul anodului se calculează cu relaţia

$$e_{Cl_2} = e^{\circ}_{Cl_2} - 0{,}000198\,T \ln a_{Cl^-} = e^{\circ}_{Cl_2} - 0{,}000198\,T \ln \{[Cl^-] f_{Cl^-}\},$$

în care f_{Cl^-} este coeficientul de activitate al ionilor de clor la concentraţia respectivă. Concentraţia ionilor de clor, ţinînd seamă că greutatea moleculară a clorurii de sodiu este 58,4, va fi egală cu 265/58,4 = 4,53 mol/l. Coeficientul de activitate pentru ionii de clor la această concentraţie este 0,672. Potenţialul normal al clorului este $e^{\circ}_{Cl_2} = 1{,}36$ V.
Prin urmare

$$e_{Cl_2} = 1{,}36 - 0{,}000198\ T \ln (4{,}53 \cdot 0{,}672),$$

iar la 25°C

$$e_{Cl_2} = 1{,}36 - 0{,}059 \cdot 0{,}483 = 1{,}332 \text{ V}.$$

Potenţialul catodului se calculează în mod analog: concentraţia ionilor de hidroxil, ţinînd seamă că greutatea moleculară a hidroxidului de sodiu este 40, este 100/40 = 2,5 mol/l. În tabele, pentru această concentraţie se găseşte coeficientul de activitate 0,73. Potenţialul catodului va fi dat de relaţia

$$e_{H_2} = e^{\circ}_{H_2} + 0{,}000198\,T \ln a_{H^+} = e^{\circ}_{H_2} + 0{,}000198\,T \ln \{[H^+] f_{H^+}\},$$

în care $e^{\circ}_{H_2}$ este potenţialul normal al hidrogenului, egal cu zero, iar f_{H^+} — coeficientul de activitate pentru concentraţia respectivă.
Din produsul ionic al apei se obţine

$$a_{H^+} = \frac{10^{-14}}{2{,}5 \cdot 0{,}73} = 0{,}584 \cdot 10^{-14}$$

de unde

$$e_{H_2} = 0{,}000198\,T \ln 0{,}584 \cdot 10^{-14}$$

şi pentru 25°C

$$e_{H_2} = -0{,}836 \text{ V}.$$

Cunoscînd potenţialele reversibile ale celor doi electrozi, tensiunea de descompunere a soluţiei va fi $E = e_{Cl_2} - e_{H_2} = 1{,}332 - (-0{,}836) = 2{,}168$ V.
Pe cale termodinamică se poate calcula tensiunea de descompunere utilizînd regula lui Thomson sau, pentru rezultate mai exacte, relaţia Gibbs-Helmholtz:

$$E = \frac{\Delta H}{zF} + T\,\frac{\partial E}{\partial T}$$

unde ΔH este variaţia entalpiei (conţinutul caloric la presiune constantă) în reacţia chimică care are loc în celula de electroliză şi care se găseşte în tabelele termochimice, iar $\frac{\partial E}{\partial T}$ — coeficientul de temperatură al pilei care se formează în urma electrolizei.

Să calculăm tensiunea de descompunere a soluției de clorură de sodiu din exemplul de mai sus, cu ajutorul relației Gibbs - Helmholtz.

Reacția chimică care are loc în celulă este:

$$NaCl \cdot nH_2O + H_2O \rightarrow NaOH \cdot nH_2O + {}^1/_2Cl_2 + {}^1/_2H_2 + \Delta H \cdot$$

În tabelele termochimice se găsesc următoarele valori ale lui ΔH pentru reacțiile:

1) $Na + {}^1/_2Cl = NaCl + \Delta H_1$
2) $NaCl + nH_2O = NaCl \cdot nH_2O + \Delta H_2$ } $\Delta H_1 + \Delta H_2 = +97{,}17$ kcal
3) $Na + (n+1)H_2O = NaOH \cdot nH_2O + {}^1/_2H_2 + \Delta H_3$; $\Delta H_3 = 44{,}38$ kcal

Scăzînd reacția 3) din 1) și 2) se obține

$$NaOH \cdot nH_2O + {}^1/_2Cl_2 + {}^1/_2H_2 = NaCl \cdot nH_2O + H_2O + \Delta H; \Delta H = 52{,}79 \text{ kcal}.$$

Prin urmare, ΔH căutat al reacției inverse este — 52,79 kcal.

Pe de altă parte, din măsurători se știe că $\frac{\partial E}{\partial T}$, în cazul studiat, este egal cu — 0,0004. Prin urmare, tensiunea de descompunere va fi

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T\frac{\partial E}{\partial T} = -\frac{52\,790}{96\,500 \cdot 0{,}239} - 0{,}0004 \cdot 298$$

sau $E = 2{,}288 - 0{,}119 = 2{,}169$ V.

Să determinăm tensiunea de descompunere a unei soluții de sulfat de cupru între doi electrozi de cupru. Transformările chimice care au loc la electrozi sînt:

$$\text{la catod } CuSO_4 \rightarrow SO_4 + Cu$$
$$\text{la anod } SO_4 + Cu \rightarrow CuSO_4$$

Prin urmare, travaliul chimic rezultant este zero și curentul nu are alt efect decît de a transporta cuprul de la anod la catod. ΔH fiind egal cu zero, tensiunea de descompunere va fi de asemenea egală cu zero.

Tensiunile de descompunere calculate cu ajutorul potențialelor de electrod sau al relației Gibbs-Helmholtz nu corespund cu tensiunile de descompunere reale decît în cazul cînd procesele la electrozi se petrec în condiții perfect reversibile. Potențialele reale de descărcare sau de dizolvare, din diferite cauze care vor fi studiate ulterior, depășesc într-o măsură mai mare sau mai mică potențialul reversibil al procesului și din această cauză în general valorile calculate nu prezintă decît o importanță teoretică și nu dau decît valoarea minimă teoretică la care poate avea loc procesul respectiv.

Valoarea reală a potențialelor de descărcare sau de dizolvare se determină de obicei experimental, mai frecvent prin trasarea curbelor de polarizare.

Determinarea experimentală a potențialelor de descărcare și de dizolvare. Măsurarea potențialului unui electrod pe care decurg anumite

procese catodice sau anodice, la diferite intensităţi de curent, se poate face cu ajutorul schemei din fig. 101.

Electrodul studiat *A* în soluţia dată, împreună cu electrodul auxiliar *B*, formează o celulă de electroliză. Electrodul *B* se confecţionează de obicei dintr-un metal inert, în general platină, care nu se dizolvă în condiţiile electrolizei respective. Dacă oxigenul sau hidrogenul care ajunge la electrodul *A* influenţează procesul ce are loc pe acest electrod, atunci el trebuie izolat de electrodul *B*.

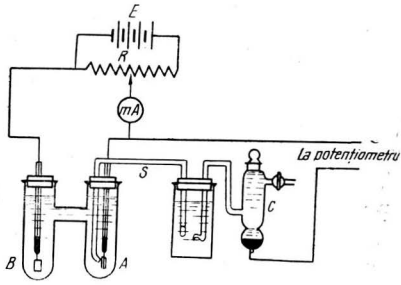


Fig. 101. Schema măsurării potenţialelor de descărcare şi de dizolvare:
A, *B* — electrozi; *C* — electrod de comparaţie; *S* — sifon de legătură; *E* — sursă de curent; *R* — rezistenţă variabilă; *mA* — miliampermetru.

Electrozii *A* şi *B* se pun în legătură cu o sursă exterioară de curent *E*, de obicei un acumulator, cu ajutorul unui montaj potenţiometric realizat cu rezistenţa *R*. Galvanometrul sau miliampermetrul *mA*, care se găseşte în circuit, indică intensitatea curentului. Potenţialul electrodului studiat *A* se determină cu ajutorul unui electrod de comparaţie *C*, legat cu acesta din urmă prin sifonul *S*. Electrodul de comparaţie *C* este fie un electrod de calomel, fie un electrod din acelaşi metal ca şi electrodul *A*, care se găseşte într-o soluţie de aceeaşi compoziţie ca şi electrolitul studiat. Diferenţa de potenţial dintre electrozii *A* şi *C* se măsoară cu ajutorul unui potenţiometru.

La soluţii diluate sau la valori mari ale intensităţii curentului, între electrozii *A* şi *B* apare o apreciabilă cădere ohmică *IR*. Pentru ca această cădere de potenţial să nu influenţeze rezultatele măsurării diferenţei de potenţial între electrozii *A* şi *C*, curentul nu trebuie să treacă prin stratul de soluţie cuprins între aceşti doi electrozi. Aceasta se realizează cu ajutorul sifonului *S*, al cărui capăt efilat se găseşte cît mai aproape de suprafaţa electrodului *A*. Un astfel de sifon se numeşte sifonul sau capilara lui Luggin, după numele inventatorului.

Variind rezistența R, se aplică o tensiune exterioară tot mai mare celulei de electroliză și intensitatea curentului crește; la intervale de timp necesare pentru stabilirea unei stări staționare, se măsoară potențialul electrodului pentru fiecare valoare dată a intensității curentului. Trecînd într-un sistem de coordonate valorile potențialelor pe abscisă, iar valorile intensităților pe ordonată, se obține în general o curbă ca cea din fig. 102. O astfel de curbă, care reprezintă valoarea intensității curentului în funcție de potențialul electrodului, se numește *curbă de polarizare*. Trebuie să se menționeze că în lucrările de electrochimie, în locul intensității de curent, de obicei se folosește densitatea de curent. Viteza proceselor de pe electrod depinde de suprafața de contact dintre metal și soluție, din care cauză potențialele electrodului se reprezintă în funcție de densitatea curentului.

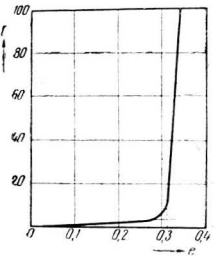


Fig. 102. Curbă de polarizare tipică.

În fig. 102 se vede că, la început, o dată cu creșterea potențialului de electrod (creștere în valoare negativă la procesul catodic și în valoare pozitivă la procesul anodic) intensitatea curentului crește foarte puțin (curentul rezidual). La un anumit potențial curba prezintă o inflexiune, ridicîndu-se brusc în sus, corespunzînd unei creșteri puternice a intensității curentului. Acest potențial, care corespunde momentului creșterii intensității curentului, este potențialul real de descărcare, respectiv de dizolvare. Deoarece inflexiunea curbei este puțin netă, în special cînd pe electrod se descarcă un gaz, se consideră în mod convențional ca potențial de descărcare, respectiv de dizolvare, potențialul ce corespunde punctului de intersecție a tangentelor duse la cele două ramuri ale curbei de polarizare. În cazuri mai rare, potențialul de descărcare se determină vizual după apariția pe suprafața electrozilor a produselor de electroliză, de exemplu bule de gaze sau depozite de metal.

Pentru a elimina complet eventualele erori datorite căderii ohmice IR din interiorul soluției, uneori f.e.m. de polarizare nu se măsoară în timpul trecerii curentului, ci după întreruperea lui.

Curbele de polarizare trasate pentru multe metale, de exemplu Zn, Cd, Cu, Ag, Hg, au arătat că descărcarea sau dizolvarea metalului are loc îndată ce potențialul electrodului depășește cu o mică valoare potențialul reversibil al metalului față de soluția dată. Cu creșterea intensității curentului însă, potențialul electrodului se abate tot mai mult de potențialul reversibil al electrodului. Uneori, această abatere este remarcabilă, chiar de la începutul electrolizei, la densități de curent foarte mici. Ea se datorește unor fenomene de polarizare, care vor fi studiate amănunțit mai jos.

B. POLARIZAREA

Polarizarea electrochimică şi de concentraţie. Deşi apariţia unei f.e.m de polarizare la electroliza cu electrozi indiferenţi se încadrează în definiţia dată polarizării, totuşi există o deosebire principială între acest fenomen şi celelalte fenomene care vor fi studiate mai jos sub denumirea de polarizare. Pe cînd existenţa unei tensiuni de descompunere a unei soluţii de electrolit se bazează pe apariţia, sub acţiunea curentului, a unui element galvanic cu o forţă electromotoare reversibilă, există o serie de fenomene de polarizare care determină o abatere a potenţialului de electrod de la valoarea reversibilă, din cauză că procesul de electrod sau una din etapele procesului nu decurg în condiţii reversibile, adică cu o viteză suficient de mare. Pentru a asigura o anumită viteză de reacţie, adică o anumită densitate de curent, este necesar un surplus de potenţial, o energie suplimentară, cu alte cuvinte o energie de activare.

Chiar şi în cazul metalelor ale căror potenţiale reale de descărcare şi de dizolvare coincid cu potenţialul reversibil, la creşterea intensităţii curentului, potenţialul lor diferă tot mai mult de cel reversibil. În multe cazuri aceste abateri sînt determinate de variaţia concentraţiei ionilor, care se descarcă sau care trec în soluţie, din imediata vecinătate a electrozilor, din care cauză acest fel de polarizare se numeşte *polarizare de concentraţie;* mărimea polarizării, care este diferenţa dintre potenţialul electrodului la densitatea de curent dată şi potenţialul reversibil la intensitatea de curent neglijabilă, se notează de obicei cu Δe.

Apariţia polarizării de concentraţie se datoreşte faptului că, de exemplu la anod, în urma dizolvării metalului concentraţia cationilor din imediata vecinătate a anodului creşte. Dacă difuziunea este relativ mică, concentraţia cationilor din vecinătatea anodului va fi mai mare decît în restul soluţiei şi datorită acestui fapt potenţialul anodului se va deplasa spre valori mai pozitive, conform relaţiei lui Nernst. Evident că potenţialul anodului va fi cu atît mai mare, cu cît va fi mai mare densitatea curentului, adică cu cît viteza cu care se dizolvă metalul va fi mai mare. Pe catod polarizarea de concentraţie apare în alte condiţii: descărcarea cationilor duce la micşorarea concentraţiei lor din imediata vecinătate a electrodului şi dacă această pierdere nu se compensează prin difuziune, atunci concentraţia cationilor din imediata vecinătate a catodului va fi mai mică decît în restul soluţiei. Aceasta va avea drept urmare deplasarea potenţialului spre valori mai negative, şi anume cu atît mai mult cu cît densitatea de curent va fi mai mare.

Polarizarea de concentraţie la electrozi se micşorează sub acţiunea oricărui factor capabil să mărească viteza de difuziune spre sau de la electrod; astfel, agitarea electrolitului, mărirea concentraţiei lui, ridicarea temperaturii, micşorează polarizarea de concentraţie fără a o înlătura cu totul.

Valoarea polarizării de concentraţie pentru densităţi de curent mici sau medii este relativ mică. Totuşi, sînt cîteva metale, de exemplu Fe, Co, Ni, care atît la descărcare cît şi la dizolvare prezintă o polari-

zare intensă, de ordinul 0,2 — 0,3 V, chiar și la densități de curent relativ mici. Această polarizare este mult mai pronunțată în cazul gazelor, de exemplu al hidrogenului sau al oxigenului, pe anumite metale. Aceasta dovedește că avem de-a face cu un tip aparte de polarizare, numit *polarizare electrochimică*. Valoarea polarizării electrochimice, care este diferența dintre potențialul electrodului e' la trecerea curentului și potențialul reversibil e, se numește *supratensiune* și se notează cu η.

Prin definiție, semnul supratensiunii η și al polarizării de concentrație Δe, sînt pozitive. În cazul unui proces catodic, cînd potențialul electrodului este mai negativ decît cel reversibil, $\eta = e - e'$, iar în cazul unui proces anodic, cînd potențialul electrodului este mai pozitiv decît cel reversibil, $\eta = e' - e$.

Apariția polarizării electrochimice se datorește faptului că însăși reacția electrochimică de descărcare a ionilor are loc cu o viteză mică și pentru a mări această viteză, pentru a asigura o anumită densitate de curent, este necesară o energie suplimentară, adică o energie de activare. Nu este absolut necesar să se presupună că neutralizarea ionului pe electrod este stadiul (etapa) lent al procesului, cu toate că și aceasta poate să fie adevărat. Este posibil ca deshidratarea ionilor hidratați, în cazul complecșilor — desfacerea ionului complex în ion simplu și moleculele complexantului, sau oricare alt stadiu de transformare a ionului hidratat din imediata vecinătate a electrodului într-un atom la suprafața electrodului, să fie stadiul lent al procesului.

În unele cazuri, cînd metalul se depune pe un electrod dintr-un alt metal, de exemplu Ag sau Hg pe Pt, se observă încă un tip de polarizare. Potențialul la care începe depunerea depășește valoarea reversibilă cu o cantitate apreciabilă, dar pe măsură ce suprafața electrodului se acoperă cu metal, supratensiunea scade pînă la valoarea normală pentru densitatea de curent dată. Cauzele acestor polarizări sînt în legătură cu procesul de cristalizare a atomilor de metal descărcați, cu așa-numitul proces de *electrocristalizare*. Un proces oarecum analog se petrece la descărcarea hidrogenului. Unirea atomilor de hidrogen, obținuți în procesul primar de descărcare, în molecule de hidrogen gazos, poate fi în anumite cazuri stadiul lent care determină viteza întregului proces.

În general, se pot deosebi următoarele stadii ale procesului de descărcare a ionilor:

1. Transportul ionilor prin difuziune, prin migrare sau amestecare, din interiorul soluției la suprafața electrodului.
2. Desolvatarea ionilor solvatați sau desfacerea ionilor complecși.
3. Neutralizarea ionilor pe suprafața electrodului.
4. Trecerea atomilor în forma stabilă a materiei depuse (unirea atomilor în molecule sau rețele cristaline).

Cele patru stadii principale pentru descărcarea hidrogenului sînt reprezentate schematic și în fig. 103. Linia AB reprezintă suprafața electrodului, iar $A'B'$ stratul din imediata vecinătate a electrodului, numit și *zonă de reacție*.

Toate cele patru stadii amintite pot fi lente şi pot cere o anumită energie de activare. De obicei, însă, unul dintre ele domină întregul proces, avînd o viteză mult mai mică decît celelalte. Dacă stadiul întîi este lent, atunci avem de-a face cu o polarizare de concentraţie. În schimb, dacă unul din celelalte stadii este lent, de obicei este o polarizare electrochimică, deşi numai stadiile al doilea şi al treilea aparţin procesului electrochimic propriu-zis.

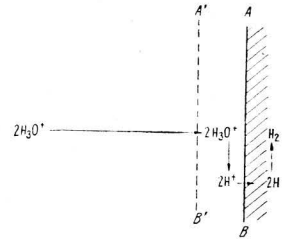


Fig. 103. Schema descărcării ionilor de hidrogen pe suprafaţa electrodului:
AB — suprafaţa electrodului; *A'B'* — limita zonei de reacţie.

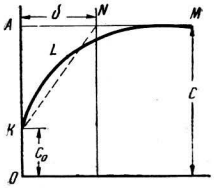


Fig. 104. Variaţia concentraţiei ionilor în funcţie de distanţa de la suprafaţa catodului.

Teoria polarizării de concentraţie. Dacă difuziunea este stadiul care determină viteza procesului de electrod, aceasta atrage după sine *polarizarea de concentraţie*. La trecerea curentului, în urma pierderii faradice la catod şi a vitezei relativ mici a difuziunii, concentraţia în imediata vecinătate a catodului scade, deplasînd potenţialul acestuia, conform relaţiei lui Nernst, spre valori mai negative. La anod, din contră, în urma dizolvării metalului, concentraţia ionilor metalici din imediata vecinătate a electrodului creşte, deplasînd potenţialul anodului spre valori mai pozitive.

1. *Polarizarea de concentraţie la catod.* În urma depunerii cationilor, concentraţia din imediata vecinătate a catodului scade şi apare un gradient de concentraţie care pătrunde la oarecare adîncime în soluţie (curba *KLM* din fig. 104). Este convenabil, însă, ca în locul acestui gradient variabil să se studieze procesul pe un model simplificat, în care se consideră un gradient constant *KN*, aproximativ egal cu cel dintîi. Distanţa *AN*, notată cu δ, se numeşte convenţional *strat de difuziune*. Stratul de difuziune real se întinde de fapt de la *A* la *M*, însă această denumire se referă de obicei la distanţa *AN*.

Conform legii lui F i c k, viteza ionilor care difuzează prin stratul *AN* este dată de relaţia

$$\frac{dc}{dt} = \frac{SD}{\delta}(c - c_0) \qquad (3)$$

în care: S este suprafața electrodului; D — coeficientul de difuziune al ionului; c — concentrația constantă a ionilor din interiorul soluției; c_0 — concentrația ionilor din imediata vecinătate a catodului; δ — grosimea stratului de difuziune ipotetic.

Pe de altă parte, viteza de descărcare a ionilor este dată de relația

$$\frac{dc}{dt} = \frac{I}{zF} \tag{4}$$

unde I este intensitatea curentului; z — valența ionului care se descarcă; F — numărul lui Faraday.

Cînd procesul de pe catod atinge o stare staționară, viteza de descărcare a ionilor va fi egală cu viteza lor de difuziune spre catod, adică

$$\frac{I}{zF} = \frac{DS}{\delta}(c - c_0) \cdot \tag{5}$$

Dacă ne referim la unitatea de suprafață a electrodului ($S = 1$), evident I ia semnificația densității de curent:

$$\frac{I}{zF} = \frac{D}{\delta}(c - c_0) \cdot \tag{6}$$

Relația (6) nu este valabilă decît în cazul cînd ionii nu pot ajunge la catod decît prin difuziune. În realitate, în general pierderile faradice sînt compensate și prin migrarea ionilor. Notînd cu n_c numărul de transport al cationului, cantitatea de ioni care ajunge la catod prin migrare este dată de expresia $\frac{n_c I}{zF}$. Scriind pentru starea staționară condiția că viteza de descărcare a ionilor este egală cu suma vitezelor difuziunii și a transportului, rezultă

$$\frac{I}{zF} = \frac{D}{\delta}(c - c_0) + \frac{n_c I}{zF} \tag{7}$$

sau

$$(1 - n_c)\frac{I}{zF} = \frac{D}{\delta}(c - c_0) \cdot \tag{8}$$

Din relația (8) se obține expresia densității de curent:

$$I = \frac{zFD}{(1 - n_c)\delta}(c - c_0) = \frac{zFD}{n\delta}(c - c_0), \tag{9}$$

unde n este suma numerelor de transport ale tuturor ionilor din soluție, minus numărul de transport al ionului care se descarcă.

Înlocuind în relația (9) valoarea constantă $\frac{zFD}{n\delta}$ cu K, se obține

$$I = K(c - c_0) \tag{10}$$

de unde

$$c_0 = c - \frac{I}{K} \cdot \tag{11}$$

Dacă toate celelalte procese de pe electrod, în afara difuziunii, sînt rapide, adică se petrec în condiţii reversibile, potenţialul va fi redat de valoarea potenţialului reversibil pentru concentraţia c_0 din imediata vecinătate a electrodului:

$$e' = e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c_0 \cdot \tag{12}$$

Folosind concentraţiile în locul activităţilor, eroarea nu este mare, deoarece, în general, se consideră concentraţii mici.

În cazul cînd prin sistem nu trece curent ($I = 0$), potenţialul catodului este redat de potenţialul reversibil faţă de concentraţia din interiorul soluţiei:

$$e = e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c \cdot \tag{13}$$

Din diferenţa dintre cele două valori se obţine deplasarea potenţialului catodului spre valori mai negative, în urma trecerii curentului, adică valoarea polarizării de concentraţie:

$$\Delta e = e - e' = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c}{c_0} \cdot \tag{14}$$

Înlocuind în relaţia (14) valoarea lui c_0 din relaţia (11), se obţine

$$\Delta e = \frac{RT}{zF} \ln \frac{Kc}{Kc - I} \cdot \tag{15}$$

Din relaţia (15) se vede că polarizarea de concentraţie este cu atît mai mică, cu cît concentraţia c a ionului care se descarcă este mai mare şi cu cît densitatea de curent I este mai mică. Pentru o densitate de curent dată, polarizarea de concentraţie este cu atît mai mică, cu cît valoarea constantei $K = \frac{zFD}{n\delta}$ este mai mare. În acest caz, valoarea fracţiei tinde către 1, iar polarizarea de concentraţie, spre zero. Valoarea constantei K se măreşte fie prin mărirea coeficientului de difuziune D, fie prin micşorarea grosimii stratului de difuziune. Mărirea coeficientului de difuziune se poate face prin încălzirea soluţiei. Coeficientul de temperatură al lui D este aproximativ acelaşi ca şi coeficientul de temperatură al conductivităţii, adică de circa 2% pe grad. Scăderea grosimii stratului de difuziune δ se realizează prin agitarea soluţiei. Prin urmare, atît încălzirea soluţiei cît şi agitarea ei coboară polarizarea de concentraţie, pentru o densitate de curent dată.

Din relaţia (15) reiese că, la densităţi mici de curent, Δe este mic şi aproximativ proporţional cu I. La un moment dat însă, cînd I se va apropia de valoarea lui Kc, Δe va creşte brusc. La $I = Kc$, polarizarea de concentraţie va fi teoretic infinit de mare. În realitate, acest lucru nu se va putea întîmpla, deoarece, aşa cum se vede şi din fig. 105, potenţialul catodului va creşte numai pînă cînd va fi suficient de negativ ca să se descarce pe el un alt cation, de exemplu ionii de hidrogen.

Densitatea de curent la care se observă saltul brusc de potențial se numește *densitate de curent de saturație* sau *densitate de curent limită* și se notează de obicei cu I_d, deoarece corespunde vitezei maxime cu care ionii respectivi se pot descărca în condițiile de electroliză date.

Valoarea densității de curent limită se determină egalînd I_d cu Kc și înlocuind valoarea lui K cu $\frac{zFD}{n\delta}$:

$$I_d = \frac{zFD}{n\delta} c. \qquad (16)$$

Comparînd relația (9) cu relația (16), se observă că în aceste condiții $c_0 = 0$, adică concentrația ionilor care se descarcă, din imediata vecinătate a catodului, devine neglijabilă față de concentrația lor din interiorul soluției. Evident că în aceste condiții viteza difuziunii va avea valoarea maximă.

Dacă în relația (15) se înlocuiește Kc cu I_d, se obține

$$\Delta e = \frac{RT}{zF} \ln \frac{I_d}{I_d - I}. \qquad (17)$$

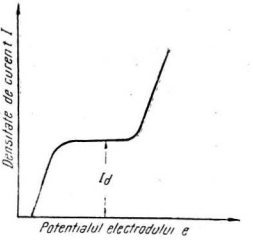


Fig. 105. Densitatea de curent limită.

Mărimea polarizării de concentrație se exprimă adeseori și sub această formă.

Cînd electroliza se face în prezența unui mare exces de ioni indiferenți, care nu reacționează la electrozi în condițiile de electroliză date, atunci suma numerelor de transport ale tuturor ionilor din soluție, n, din relația (16), devine practic egală cu unitatea, adică transportul curentului se face de către ionii indiferenți, ionii care se descarcă neluînd parte practic la transportul curentului. Densitatea de curent limită obținută în aceste condiții este

$$I_d = \frac{zFD}{\delta} c \qquad (18)$$

și se numește *densitate de curent de difuziune*. Ea este determinată, desigur, numai de viteza de difuziune, nu și de procesele de migrare. Cu toate că relația (18) a fost dedusă pentru cazul descărcării unui cation pe catod, ea este valabilă pentru orice proces de reducere sau oxidare, în înțelesul larg al cuvîntului, cu condiția ca difuziunea să determine viteza procesului de electrod, iar celelalte reacții să decurgă rapid, adică în condiții reversibile. Acest curent de difuziune este utilizat în analiza polarografică.

2. *Valoarea polarizării de concentrație la anod*, de exemplu în cazul dizolvării unui metal, se poate obține în mod analog ca și pentru catod. În acest caz concentrația ionului metalic este mai mare în ime-

diata vecinătate a electrodului și viteza de difuziune relativ mică a ionilor de la anod spre interiorul soluției determină o deplasare a potențialului anodic spre valori mai pozitive (fig. 106). Legea lui Fick va da și aici cantitatea de ioni care difuzează prin stratul de difuziune în unitatea de timp:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D}{\delta}(c_0 - c) \tag{19}$$

unde c_0 este concentrația ionilor, care se formează prin dizolvare anodică, din imediata vecinătate a anodului, iar c — concentrația lor în interiorul soluției.

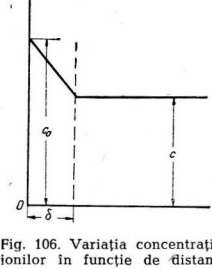


Fig. 106. Variația concentrației ionilor în funcție de distanța de la suprafața anodului.

Suprafața electrodului s-a luat și aici egală cu unitatea.

Relația (19) este analogă cu relația (3), numai că c și c_0 și-au schimbat locurile. Atunci și relația

$$c = c_0 - \frac{I}{K} \tag{20}$$

trebuie să fie valabilă. K are aceeași valoare ca și în relația (11). Dacă se presupune că grosimea stratului de difuziune δ este aceeași ca și la catod, atunci K poate fi înlocuit cu $\frac{I_d}{c}$, unde I_d este curentul limită la catod pentru electrolitul dat. În acest caz

$$c = c_0 - \frac{cI}{I_d}. \tag{21}$$

Pe de altă parte, valoarea polarizării de concentrație la anod, în mod analog ca și la catod, va fi dată de relația

$$\Delta e = e' - e = \frac{RT}{zF} \ln \frac{I_d + I}{I_d}. \tag{22}$$

Comparînd relația (22) cu relația (17) se observă că pentru $I = I_d$ polarizarea anodică este mult mai mică decît la catod. Pe cînd la catod polarizarea de concentrație este teoretic infinit de mare, la anod ea are valoarea $\frac{RT}{zF} \ln 2$. Prin urmare, teoretic, la dizolvarea anodică a unui metal, densitatea curentului poate crește nelimitat. Practic însă, această creștere este limitată prin faptul că soluția din imediata vecinătate a anodului se saturează cu sarea ce se formează la dizolvarea anodului și care cristalizează pe suprafața electrodului, reducînd suprafața reală a acestuia, ceea ce aduce după sine creșterea exagerată a densității de curent, care provoacă trecerea anodului în stare pasivă.

Grosimea stratului de difuziune. Conform relației (18), grosimea stratului de difuziune este

$$\delta = \frac{zFD}{I_d} c \cdot \tag{23}$$

Pe de altă parte se știe că între coeficientul de difuziune D al unui ion, exprimat în $cm^2 \cdot s^{-1}$, și conductivitatea echivalentă ionică Λ, exprimată în $cm^2 \cdot \Omega^{-1}$, există relația

$$D = \frac{\Lambda RT}{zF^2} \tag{24}$$

în care R este constanta generală a gazelor, adică 8,313 J; F — numărul Faraday, egal cu 96 500 C, iar T — temperatura absolută.

Introducînd valoarea lui D din relația (24) în relația (23), se obține

$$\delta = \frac{\Lambda RT}{F} \cdot \frac{c}{I_d} \tag{25}$$

sau înlocuind valorile constantelor rezultă

$$\delta = 8{,}62 \cdot 10^{-5} \frac{\Lambda Tc}{I_d} \text{[cm]} \tag{26}$$

în care concentrația c este exprimată în ioni-gram pe centimetru cub soluție.

Cu ajutorul relației (26) s-a calculat grosimea stratului de difuziune δ în cazul unor serii de procese de electrod.

Pentru o serie de procese de electrod în soluții apoase neagitate, la temperatura normală, s-au găsit valori apropiate de 0,05 cm.

Trebuie să se observe că grosimea δ a stratului de difuziune nu este riguros constantă în timp. Polarizarea de concentrație a fost studiată pe un model simplificat; în locul gradientului de concentrație variabil s-a presupus unul constant. În realitate însă, procesul de difuziune examinat este un proces nestaționar.

Rezolvarea cantitativă a acestei probleme de difuziune reușește cu ajutorul legii a doua a lui Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{27}$$

în care t este timpul scurs din momentul inițial al procesului, $c = f(x, t)$ — concentrația ionilor, care este funcție nu numai de distanța x, ci, spre deosebire de cazul difuziunii staționare, și de timpul t.

Rezolvarea ecuației diferențiale (27) pentru condițiile limită a) $t = 0$; $c_0 = c$ și b) $t = 0$; $c_0 = 0$; la $x = 0$ (cu alte cuvinte pentru condițiile că în momentul $t = 0$ concentrația ionilor care se reduc are în toate punctele aceeași valoare inițială, și că după începerea polarizării, în orice moment, concentrația ionilor în imediata vecinătate a catodului are valoarea zero), dă pentru curentul de difuziune următoarea relație:

$$I_d = zF \frac{\sqrt{Dc}}{\sqrt{\pi t}} \cdot \tag{28}$$

După cum reiese din relaţia (28), valoarea curentului de difuziune descreşte invers proporţional cu rădăcina pătrată a timpului. Dacă procesul de electroliză se prelungeşte un timp suficient de îndelungat, intensitatea curentului de difuziune trebuie să descrească foarte mult şi să crească, concomitent, grosimea stratului de difuziune. Prin urmare, în acest caz starea staţionară a polarizării de concentraţie nu se stabileşte.

Verificarea relaţiei (28) s-a făcut de mai mulţi autori, lucrînd în condiţii speciale, adăugînd în soluţie gelatină sau agar-agar. Dacă nu se iau aceste măsuri speciale pentru evitarea oricărei agitaţii, în interiorul soluţiei se produce aşa-numita convecţie naturală, care depinde de temperatură. Această agitaţie, care după un timp oarecare din momentul închiderii circuitului ia o viteză constantă, determină o stare staţionară, căreia îi corespund în general valori δ şi I_d bine determinate. O astfel de convecţie, în acest caz însă controlată, ia naştere pe un electrod rotativ sau vibrator de platină, utilizaţi în analiza polarografică.

C. SUPRATENSIUNEA LA DESCĂRCAREA IONILOR METALICI

Descărcarea ionilor ca stadiu lent al procesului. În foarte multe cazuri reacţia de descărcare a ionilor metalici pe electrod se produce cu o viteză foarte mare şi, prin urmare, întregul proces de electrod este determinat de viteza de difuziune spre electrod a substanţei care se descarcă. Polarizarea care apare în aceste cazuri este o polarizare de concentraţie şi relaţiile deduse în subcapitolul B se verifică cu totul prin datele experimentale obţinute.

La unele metale însă, şi în primul rînd la metalele din grupa fierului, apare polarizarea electrochimică, care prezintă o serie de particularităţi; în acest caz, nu difuziunea ionilor spre electrod este stadiul lent al procesului, ci însăşi viteza lor de descărcare.

Aceasta nu înseamnă neapărat că unirea ionului cu electronul de pe catod este stadiul lent, ci oricare proces intermediar între ionul hidratat sau complex şi atomul metalic neutru de pe suprafaţa electrodului.

Astfel de procese lente pot fi:

1. Trecerea electronilor de la metal la cationii care sînt adsorbiţi pe suprafaţa catodului, sau care se găsesc la o distanţă atît de mică de catod încît poate avea loc trecerea electronului.
2. Includerea electronilor în orbitele neexcitate ale cationilor.
3. Desfacerea ionului hidratat în ion simplu şi molecule de apă.
4. Desfacerea complexului în ion simplu şi moleculele complexantului.
5. Disocierea moleculelor solvatate în ioni solvataţi.

Vitezele de reacţie pe electrod se pot măsura, sau cel puţin aprecia experimental. Pentru a evita însă apariţia unui alt tip de polarizare legat de formarea şi creşterea germenilor cristalini din reţeaua

metalică, experiența se efectuează pe un electrod de mercur, pe care separarea metalelor se face cu formare de amalgame.

Metoda constă în urmărirea variației potențialului unui electrod de mercur cu ajutorul oscilografului catodic, utilizînd impulsuri scurte de curent.

Utilizarea impulsurilor de curent cu sens variabil evită sărăcirea spațiului din imediata vecinătate a electrodului și, prin urmare, apariția polarizării de concentrație. Înregistrînd variația potențialului la trecerea impulsurilor de curent cu sens variabil, în absența ionilor care se descarcă, se obțin numai curbele de încărcare catodică și anodică a suprafeței mercurului.

O altă metodă de studiere a proceselor de descărcare a ionilor metalici pe electrod de mercur folosește indicatorii radioactivi. Dacă se pune în contact amalgamul unui metal oarecare, de exemplu al zincului, conținînd zinc radioactiv, cu o soluție de sare de zinc, creșterea radioactivității soluției în funcție de timp va arăta viteza schimbului de ioni între amalgam și soluție, adică mărimea curentului de schimb I_0.

O tratare cantitativă a polarizării, cînd descărcarea ionilor este stadiul lent al procesului de electrod, a fost întreprinsă de Eredy-Grúz și Volmer, Glasstone, Laidler și Eyring și alții.

Viteza procesului de descărcare a ionilor pe metal, $Me^+ + \varepsilon \rightarrow Me$, este dată de relația (v. și cap. VII):

$$z_{Me^+} = K_1' a_{Me^+} \cdot e^{-\alpha eF/RT} \tag{29}$$

unde z_{Me^+} este numărul de ioni ce se descarcă în unitatea de timp; K_1' — o constantă caracteristică pentru metalul dat; a_{Me^+} — activitatea cationilor din soluție; e — potențialul electrodului; α — o mărime cuprinsă între 0 și 1, și e — baza logaritmilor naturali.

Viteza procesului anodic de formare a ionilor, $Me \rightarrow Me^+ + \varepsilon$ este dată de relația:

$$z_{Me} = K_2' \cdot e^{(1-\alpha)eF/RT}. \tag{30}$$

În relațiile de mai sus, pentru simplificare, ionul metalic s-a considerat monovalent. (În legătură cu semnificația relațiilor (29) și (30), v. mai departe „Descărcarea ionilor de hidrogen drept stadiu lent al procesului", în subcapitolul E).

Dacă e este potențialul de echilibru al electrodului, viteza de descărcare z_{Me^+} este egală cu viteza de ionizare z_{Me}. Atunci și curentul de descărcare

$$I_C = Fz_{Me^+} = FK_1' a_{Me^+} \cdot e^{-\alpha eF/RT} \tag{31}$$

este egal cu valoarea curentului de ionizare

$$I_A = Fz_{Me} = FK_2' e^{(1-\alpha)eF/RT} \tag{32}$$

egale la rîndul lor cu valoarea curentului de schimb I_0, caracteristic fiecărui metal. În acest caz, rezultanta spre exterior este egală cu zero.

Îndată însă ce potenţialul electrodului va deveni e', mai negativ sau mai pozitiv decît potenţialul reversibil, transformînd electrodul în catod sau anod, viteza unuia dintre procese va depăşi viteza celuilalt proces, iar în exterior va apare un curent. Mărimea acestui curent va fi determinată de diferenţa dintre valoarea celor doi curenţi inverşi, I_C şi I_A. În cazul unui proces catodic şi pentru unitatea de suprafaţă se poate scrie

$$I = I_C - I_A = F\left[K_1' a_{Me^+} \cdot e^{-\alpha e' F/RT} - K_2' e^{(1-\alpha)e'F/RT}\right]. \quad (33)$$

Relaţia de mai sus este valabilă cu condiţia ca activitatea cationilor a_{Me^+} din imediata vecinătate a catodului să fie identică cu cea din interiorul soluţiei. Dacă densitatea de curent este mult mai mică decît valoarea densităţii de curent limită, atunci această condiţie este aproximativ îndeplinită, deoarece în acest caz nu difuziunea este stadiul lent, ci ea poate fi considerată rapidă faţă de viteza de descărcare a ionilor.

La potenţialul reversibil, cînd $e' = e$, intensitatea curentului exterior este zero. În acest caz, din relaţia (33) se obţine

$$K_1' a_{Me^+} \cdot e^{-\alpha eF/RT} = K_2' e^{(1-\alpha)eF/RT} \quad (34)$$

de unde

$$K_2' = K_1' a_{Me^+} \cdot e^{-\alpha eF/RT} \cdot e^{-(1-\alpha)eF/RT} \quad (35)$$

şi înlocuind în relaţia (33) se obţine

$$I = F\left[K_1' a_{Me^+} \cdot e^{-\alpha e'F/RT} - K_1' a_{Me^+} \cdot e^{-\alpha eF/RT} \cdot e^{-(1-\alpha)eF/RT} \cdot e^{(1-\alpha)e'F/RT}\right]. \quad (36)$$

Înlocuind e' cu $e - \eta$, unde e este potenţialul reversibil iar η supratensiunea la densitatea de curent I dată, relaţia (36) ia forma

$$I = F\left[K_1' a_{Me^+} \cdot e^{-\alpha eF/RT} \cdot e^{\alpha F\eta/RT} - K_1' a_{Me^+} \cdot e^{-\alpha eF/RT} \cdot e^{-(1-\alpha)eF/RT} \cdot e^{(1-\alpha)eF/RT} \cdot e^{-(1-\alpha)F\eta/RT}\right]. \quad (37)$$

După simplificare şi scoaterea factorului comun, se obţine

$$I = F K_1' a_{Me^+} \cdot e^{-\alpha eF/RT}\left[e^{\alpha F\eta/RT} - e^{-(1-\alpha)F\eta/RT}\right]. \quad (38)$$

Coeficientul din faţa parantezei este egal cu valoarea curentului catodic (relaţia 31) şi, prin urmare, şi a curentului de schimb I_0; deci

$$I = I_0\left[e^{\alpha F\eta/RT} - e^{-(1-\alpha)F\eta/RT}\right]. \quad (39)$$

Dacă valoarea supratensiunii η este mică, funcţia exponenţială se poate descompune în serie păstrîndu-se numai primii doi termeni:

$$I = I_0\left[\left(1 + \frac{\alpha F\eta}{RT} + \ldots\right) - \left(1 - \frac{(1-\alpha)F\eta}{RT} + \ldots\right)\right]$$

de unde

$$I = I_0 \frac{F\eta}{RT} \quad (40)$$

sau

$$\eta = \frac{RT}{F} \cdot \frac{I}{I_0}. \quad (41)$$

Prin urmare, dacă viteza întregului proces este determinată de viteza de descărcare a ionilor, la polarizări mici supratensiunea este funcție liniară a densității de curent. Desigur că relația (41) nu se aplică decît în jurul potențialului de echilibru. Ea nu mai este valabilă dacă η se apropie de RT, egal cu 25 mV la temperatura camerei.

La curenți relativ mari polarizarea devine intensă și nu se pot neglija termenii superiori ai funcțiilor exponențiale din relația (39). În acest caz, se poate face însă o altă simplificare. După cum se observă, în relația (39) primul termen din paranteză crește repede cu creșterea lui η, pe cînd termenul al doilea scade. De aceea, se poate neglija termenul al doilea corespunzător curentului anodic I_A, și relația (39) devine

$$I = I_0 \, e^{\alpha F \eta / RT} . \tag{42}$$

După logaritmare se obține

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln I \tag{43}$$

sau

$$\eta = \text{const} + \frac{2{,}3RT}{\alpha F} \lg I . \tag{44}$$

Prin urmare, în cazul unor polarizări mai intense supratensiunea este funcție liniară a logaritmului densității de curent. Panta curbei este dată de expresia $2{,}3 \frac{RT}{\alpha z F}$ pentru ionul de valență z, adică $\frac{0{,}059}{z\alpha}$ la 25°C, unde $0 < \alpha < 1$.

Într-adevăr, la depunerea electrolitică a metalelor din grupa fierului se observă o polarizare electrochimică foarte mare și o dependență aproximativ liniară între supratensiune și logaritmul densității de curent, dacă valoarea polarizării este importantă. În fig. 107 se reprezintă polarizarea la descărcarea ionilor de nichel. La valori mici ale polarizării, relația dintre supratensiune și logaritmul densității de curent este liniară.

Stabilirea echilibrului la electrod ca stadiu lent al procesului. În unele cazuri, cînd metalul se depune pe un electrod dintr-un alt metal, de exemplu argint pe platină sau mercur pe platină sau tantal, se observă un alt tip de polarizare, care se caracterizează prin faptul că potențialul la care începe depunerea metalului întrece valoarea reversibilă cu o cantitate relativ mare, dar pe măsură ce suprafața electrodului se acoperă cu metal, supratensiunea scade pînă la valoarea normală pentru densitatea respectivă de curent (fig. 108).

Această diferență dintre supratensiunea inițială, mai mare, și supratensiunea normală, este în legătură cu particularitățile apariției unor noi germeni (centre) de cristalizare pe o suprafață străină, cu așa-numita *electrocristalizare*. Aceste fenomene, indicate inițial de B. A. Kistiakovski, au fost cercetate de către A. G. Samarțev, K. S. Estropiev, Erdey-Grúz, Volmer și alții.

Condițiile de echilibru dintre două faze sînt determinate de egalitatea potențialelor chimice ale fiecărui component în ambele faze. În cazul unui cristal care se formează în condiții apropiate de cele de echilibru, potențialul chimic al acestuia trebuie să fie egal cu potențialul chimic al aceleiași substanțe în soluție saturată.

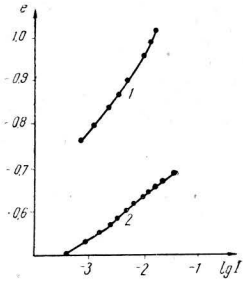


Fig. 107. Polarizarea la descărcarea ionilor Ni^{2+} din soluție de $NiSO_4 + H_3BO_3$:
1 — descărcare pe catod de mercur;
2 — descărcare pe catod de nichel.

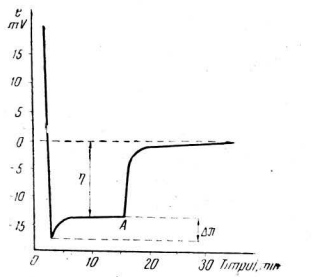


Fig. 108. Polarizarea la depunerea metalului pe o suprafață străină:
$\Delta\pi$ — supratensiunea datorită formării germenilor cristalini; η — supratensiunea stabilă, la trecerea îndelungată a curentului;
A — momentul corespunzător întreruperii curentului.

În cazul cristalelor de dimensiuni foarte mici, valoarea potențialului chimic este funcție de dimensiunile cristalului și este cu atît mai mare, cu cît dimensiunile cristalului sînt mai mici. Aceasta se datorește faptului că, în acest caz, o fracțiune relativ mare din numărul atomilor lui se găsește pe suprafața cristalului și acești atomi sînt mai slab legați de restul atomilor din mijlocul cristalului. Din această cauză cristalele mici sînt instabile față de soluția saturată cu care se află în echilibru.

De aceea, pentru ca un cristal cu dimensiuni atît de mici să poată crește, soluția trebuie să fie suprasaturată, astfel încît potențialul lui chimic să fie egal cu potențialul chimic al cristalului de dimensiunile date, adică să fie saturată în raport cu aceste cristale. De aici reiese că dimensiunile critice ale germenului se micșorează, și probabilitatea apariției lui se mărește pe măsură ce suprasaturarea soluției crește.

În cazul electrocristalizării rolul suprasaturării soluției îl joacă saltul de potențial suplimentar (față de cel reversibil) la limita metal/soluție, adică polarizarea electrodului. În cazul cristalizării din soluții suprasaturate, diferența potențialelor chimice ale substanței în stare de germene în echilibru, μ, și în formă de cristal μ_s este egală cu $RT \ln \frac{c}{c_s}$, unde c este concentrația soluției suprasaturate care

poate fi în echilibru cu germenii de mărimea respectivă, iar c_s — concentrația soluției saturate în echilibru cu cristalele de dimensiuni obișnuite, ambele la aceeași temperatură. În cazul depunerii electrolitice, această valoare poate fi exprimată prin diferența potențialelor electrice, adică prin valoarea supratensiunii:

$$\mu - \mu_s = zF\eta. \tag{45}$$

Valoarea $\mu - \mu_s$ se poate determina calculînd travaliul maxim suplimentar la formarea unui germen cristalin bi- sau tridimensional.

Verificarea experimentală a relațiilor cantitative astfel obținute este extrem de dificilă și nu a dus la o concluzie definitivă, deoarece dimensiunile germenilor fiind foarte mici și, prin urmare, densitatea de curent reală foarte mare, apar concomitent polarizarea de concentrație și cea electrochimică.

Polarizarea legată de apariția germenilor de cristalizare apare nu numai la începutul depunerii unui ion metalic pe un metal străin, ci și la depunerea ionului pe suprafața aceluiași metal, dacă această suprafață a fost blocată dintr-un motiv oarecare, ca de exemplu: cînd suprafața metalului este acoperită cu o peliculă de oxizi, cînd descărcarea ionilor de metal se face concomitent cu descărcarea hidrogenului care se adsoarbe de obicei pe suprafața electrodului, sau cînd se adaugă soluției anumite substanțe organice superficial active.

D. SUPRATENSIUNEA HIDROGENULUI

Degajarea electrolitică a hidrogenului din soluții apoase, pe catozi de diferite metale, este însoțită de o puternică polarizare. Această reacție, relativ simplă și în același timp una din cele mai importante, a fost obiectul unor studii și cercetări amănunțite, cu un extrem de bogat material experimental. Importanța mare a acestor studii constă în faptul că pe baza acestei reacții se pot urmări o serie de legi ale cineticii electrochimice, comune și aplicabile și altor reacții electrochimice.

La introducerea unui electrod de platină într-o soluție de electrolit, saturată cu hidrogen gazos, pe acesta se stabilește echilibrul:

$$H_2 \rightleftarrows 2H \rightleftarrows 2H^+ + 2\varepsilon$$

Potențialul determinat de acest echilibru este dat de relația lui Nernst

$$e = e^\circ + \frac{RT}{F} \ln K \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}},$$

în care a_{H^+} este activitatea ionilor de hidrogen din soluție; p_{H_2} — presiunea parțială a hidrogenului gazos deasupra soluției, iar e° este prin convenție egal cu zero.

Valoarea potențialului electrodului de hidrogen nu depinde principial de materialul din care este confecționat electrodul. Alegerea

platinei se datorește faptului că pe aceasta echilibrul se stabilește foarte repede și nu este perturbat de reacții secundare.

Îndată ce însă prin sistem trece un curent, pe suprafața electrodului au loc reacții electrochimice, fie reducerea ionilor de hidrogen la hidrogen molecular, fie ionizarea moleculelor de hidrogen. În primul caz, potențialul electrodului se deplasează de la potențialul de echilibru spre valori mai negative, în cazul al doilea, spre valori mai pozitive. Mărimea deplasării potențialului depinde de natura electrodului metalic, de densitatea de curent, de temperatură, de compoziția soluției și de alți factori.

Astfel, la degajarea catodică a hidrogenului, pe un electrod de mercur, dintr-o soluție 1 n de acid clorhidric, la o densitate de curent $I = 1 \cdot 10^{-4}$ A/cm², potențialul devine mai negativ cu 0,94 V față de potențialul de echilibru. Acest lucru nu se poate atribui unei polarizări de concentrație, deoarece curentul limită I_d al ionilor de hidrogen în această soluție are valori de ordinul 0,1—1 A/cm², în funcție de condițiile de agitare.

Prin urmare, această deplasare puternică a potențialului spre valori mai negative se datorește polarizării electrochimice; în acest caz, valoarea deplasării potențialului reprezintă supratensiunea hidrogenului, care va fi definită, ca și mai sus, pentru reacția catodică prin relația

$$\eta_C = e - e'$$

iar pentru reacția anodică

$$\eta_A = e' - e$$

având prin urmare totdeauna semnul pozitiv. În relațiile de mai sus e reprezintă potențialul de echilibru iar e' — potențialul electrodului polarizat.

Fenomenul de supratensiune la degajarea catodică a hidrogenului prezintă o mare importanță tehnică. În unele cazuri, o supratensiune mare favorizează o desfășurare normală a procesului și este de dorit, pe cînd în alte cazuri, din contra, perturbă procesul normal.

De exemplu, electroliza soluțiilor apoase de cloruri alcaline, cu scopul de a obține amalgamul metalului alcalin și clor, nu este posibilă decît datorită marii supratensiuni a hidrogenului pe mercur. De asemenea, folosirea acumulatoarelor de plumb nu ar fi posibilă dacă degajarea catodică a hidrogenului pe plumb nu ar fi însoțită de o mare supratensiune. Din contră, supratensiunea hidrogenului la catod, la electroliza apei, provoacă un consum suplimentar de energie electrică. La o supratensiune de 0,3 V, la fiecare 1 000 kg hidrogen este necesar un consum suplimentar de 8 300 kWh energie electrică, care se transformă neproductiv în căldură.

Metodele de determinare a supratensiunii hidrogenului. Determinarea supratensiunii hidrogenului se face prin măsurarea potențialului electrodului pe suprafața căruia are loc procesul de descărcare a ioni-

lor de hidrogen, la o anumită densitate de curent. Măsurarea se poate efectua cu dispozitivul reprezentat în fig. 109.

La studiul proceselor de reducere, electrodul *C* este catodul, iar *A* anodul. Intensitatea curentului se reglează cu reostatul *R* și se citește cu ajutorul ampermetrului sau miliampermetrului *mA*. Potențialul

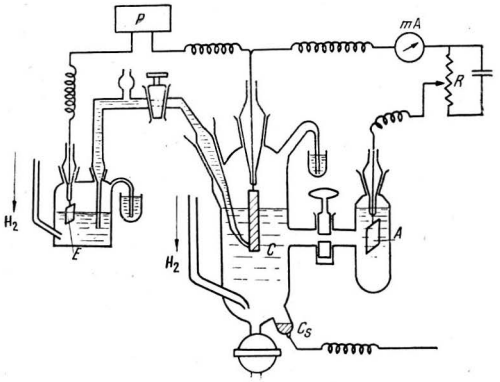


Fig. 109. Schema dispozitivului pentru măsurarea supratensiunii hidrogenului:
C — catod; *A* — anod; *R* — reostat de reglare; *mA* — miliampermetru; *P* — potențiometru; *E* — electrod auxiliar; C_S — catod secundar.

e_C al electrodului studiat se măsoară față de un al doilea electrod auxiliar *E*, prin care curentul nu trece și al cărui potențial rămîne prin urmare constant. Diferența de potențial $e_C - e_E$ se determină cu ajutorul unui potențiometru *P*. Pentru motivele arătate mai sus la determinarea potențialului de descărcare al unui ion, legătura între electrodul de comparație (referință) *E* și celula de electroliză se face și aici cu ajutorul unui sifon, al cărui capăt efilat se găsește cît mai aproape de suprafața electrodului *C*.

Ca electrod de comparație *E*, principial se poate folosi orice electrod care are un potențial suficient de stabil și reproductibil, de exemplu electrodul de calomel. Pentru măsurarea supratensiunii hidrogenului se folosește însă, de obicei, un electrod de platină platinată, care se găsește într-o soluție de aceeași compoziție ca și electrolitul studiat, la aceeași temperatură cu acesta. În acest caz, diferența de potențial $e_C - e_E$ măsurată va fi egală cu mărimea supratensiunii hidrogenului.

Pentru a evita și mai riguros influența căderii ohmice asupra rezultatelor măsurătorii, de multe ori potențialul electrodului nu se deter-

mină în momentul trecerii curentului, ci după un interval de timp foarte scurt după întreruperea curentului.

Măsurarea se face după intervale de timp cunoscute și se extrapolează pentru timpul zero. La utilizarea densităților de curent foarte ridicate, scăderea polarizării cu timpul este însă extrem de rapidă, din care cauză metoda extrapolării dă naștere la erori însemnate.

Înainte de măsurare, oxigenul trebuie îndepărtat cu atenție din soluție, deoarece se reduce la catod și, prin urmare, în special în cazul densităților mici de curent, denaturează rezultatele măsurătorii. Aceasta se face de obicei barbotînd timp de cîteva ore hidrogen pur prin celula de măsurare în care se află electrolitul și printr-o polarizare catodică îndelungată, cu ajutorul catodului secundar C_s. Afară de aceasta, soluția anodică trebuie să fie izolată de cea catodică, pentru a evita pătrunderea oxigenului ce se separă la anod.

De asemenea, suprafața electrodului, precum și soluția de studiat, trebuie să fie extrem de curate; cele mai mici urme de impurități organice sau anorganice denaturează rezultatele măsurătorii. Pentru aceasta se folosesc numai substanțe extrem de pure, care sînt supuse în prealabil unei îndelungate purificări prin polarizare catodică cu ajutorul catodului secundar C_s, pe care se depun sau se descompun impuritățile conținute în soluție.

Variația supratensiunii în funcție de densitatea de curent. Supratensiunea hidrogenului crește cu densitatea de curent. Este rațional să deosebim două domenii ale densității de curent: pe de o parte domeniul densităților de curent la care supratensiunea pe un anumit electrod este mult mai mare decît mărimea $\frac{RT}{F}$, adică mai mare decît 25 mV, iar pe de altă parte domeniul densităților de curent la care supratensiunea este mai mică decît această valoare.

Primul domeniu a fost studiat mai mult; importanță deosebită au aici cercetările lui I. Tafel, care a stabilit între supratensiune și densitatea curentului relația

$$\eta = a + b \lg I, \tag{46}$$

în care a și b sînt constante, iar I — densitatea de curent.

După cum se vede din relația (46), dacă se reprezintă grafic supratensiunea hidrogenului în funcție de logaritmul densității de curent, trebuie să se obțină o linie dreaptă; în majoritatea cazurilor există o foarte bună concordanță între datele experimentale și relația (46). De curînd, relația lui Tafel a fost verificată pentru un număr considerabil de metale și pentru soluții de compoziție diferită, într-un interval al densității de curent cuprins între 10^{-6} și 10^{-1} A/cm², și s-a dovedit aplicabilă.

Constantele a și b ale lui Tafel pentru un metal dat se pot determina experimental. Din relația (46) se vede că a reprezintă ordonata la origine și se determină prin extrapolare grafică pînă la valoarea abscisei $\lg I = 0$. Constanta b este coeficientul unghiular al dreptei și se află făcînd raportul $\Delta\eta'/\Delta \lg I'$ (fig. 110).

Lucrările unei serii de cercetători au arătat că valoarea constantei b este aproximativ egală cu 0,12 pentru catozii de diferite metale, de exemplu Hg, Ga, Ag, Ni, Pt, Pd, Cu, Au. Valoarea 0,12 pentru constanta b poate fi reprezentată în felul următor:

$$b = 2\,\frac{2{,}30\,RT}{F}\,.$$

Conform acestei expresii, b la 20°C este egal cu 0,116, iar la 25°C este egal cu 0,118. Introducînd această valoare a lui b în relaţia lui Tafel şi comparînd-o cu relaţia (44) dedusă pentru valoarea supratensiunii la depunerea metalelor:

$$\eta = \text{const} + \frac{2{,}3\,RT}{\alpha F}\,\lg I \qquad (47)$$

se constată o analogie între aceste două relaţii, constanta α avînd valoarea 0,5 pentru diferite metale.

În domeniul densităţilor de curent la care supratensiunea este mai mică decît $\frac{RT}{F}$, se observă o dependenţă cu alt caracter între supratensiune şi densitatea curentului, şi anume valoarea supratensiunii este direct proporţională cu densitatea curentului:

$$\eta = K\,I. \qquad (48)$$

Constanta K depinde atît de natura metalului din care este construit electrodul, cît şi de alţi factori. Din relaţia (48) se vede că depedenţa dintre supratensiune şi densitatea de curent este în mod formal analogă legii lui Ohm, mărimea K avînd rolul unei rezistenţe pe unitatea de suprafaţă a electrodului. Astfel, pentru platină în soluţie alcalină, $K = 41\,\Omega$. (Valoarea se referă la 1 cm^2 de electrod.) Această analogie este însă doar aparentă, cauzele apariţiei căderii de potenţial fiind cu totul altele.

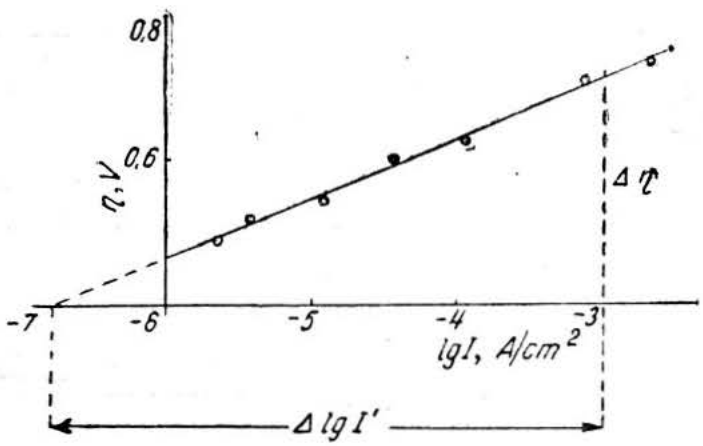


Fig. 110. Calculul grafic al constantelor a şi b din relaţia lui Tafel.

Domeniul micilor supratensiuni în care se observă o proporţionalitate între supratensiune şi densitatea de curent se studiază uşor pe un electrod de platină, sau pe electrozi din metale care posedă valori scăzute de supratensiune. Date experimentale arată că constanta K are pentru unul şi acelaşi electrod aceeaşi valoare, atît pentru procesul catodic cît şi pentru procesul anodic. Curbele anodică şi catodică ale supratensiunii hidrogenului pe electrodul de platină pot fi reprezentate printr-o linie dreaptă.

Curba de polarizare a procesului anodic de ionizare a hidrogenului nu poate fi urmărită pînă la densităţi mari de curent, deoarece datorită solubilităţii scăzute a hidrogenului gazos în soluţii apoase, procesul este controlat de difuziune şi mărimea curentului tinde foarte repede către o valoare limită determinată de viteza de difuziune a hidrogenului gazos spre electrod.

Din motivul de mai sus, domeniul logaritmic al curbei de polarizare anodică este foarte restrîns. Afară de aceasta, cu excepţia cîtorva metale (metalele din grupa platinei, iar în mediu alcalin cobaltul şi nichelul), procesul anodic de ionizare a hidrogenului nu poate fi de loc studiat, deoarece la polarizarea anodică procesul are loc în domeniul potenţialelor la care metalul se oxidează puternic sau se dizolvă. De aceea, majoritatea cercetărilor experimentale ale polarizării electrodului de hidrogen se referă la procesul catodic de reducere.

Influenţa materialului electrodului asupra supratensiunii. Constanta a din relaţia lui Tafel, adică valoarea supratensiunii în cazul unei densităţi de curent egală cu unitatea ($I = 1$ A/cm^2), depinde într-o foarte mare măsură de caracterul metalului electrodului şi de starea suprafeţei sale. În tabela 56 se indică valorile constantelor a şi b din relaţia lui Tafel pentru procesul catodic de degajare a hidrogenului pe diferite metale.

Tabela 56

Valoarea constantelor a şi b pentru reacţia de degajare catodică a hidrogenului pe diferite metale, la 20° C

Metalul	Soluţie 1 n	a în V	b în V	Metalul	Soluţie 1 n	a în V	b în V
Plumb	H_2SO_4	1,56	0,110	Fier	NaOH	0,76	0,112
Mercur	H_2SO_4	1,415	0,113	Nichel	NaOH	0,64	0,100
Mercur	HCl	1,406	0,116	Cobalt	HCl	0,62	0,140
Cadmiu	H_2SO_4	1,40	0,120	Paladiu	KOH	0,53	0,130
Zinc	H_2SO_4	1,24	0,118	Wolfram	HCl	0,23	0,040
Cupru	H_2SO_4	0,80	0,115	Wo fram	HCl	0,55	0,11
Argint	HCl	0,95	0,116	Pla ină netedă	HCl	0,10	0,13
Argint	H_2SO_4	0,95	0,13	Platină netedă	NaOH	0,31	0,097
Fier	HCl	0,70	0,125				

După unii cercetători valoarea supratensiunii hidrogenului pe un metal este funcţie de poziţia metalului în sistemul periodic. Din tabele se observă că metalele din grupa a doua secundară, Zn, Cd, Ag, posedă valori ridicate pentru constanta a, iar Fe şi triada platinei, cele mai scăzute. Se constată, de asemenea, că metalele cu punctele de topire cele mai scăzute (Hg, Cd, Pb, Sn, Zn) au valorile cele mai ridicate, iar metalele cu temperatura de topire foarte înaltă (Pt, Fe, Pd, Rh, Ni) au valorile cele mai scăzute pentru constanta a.

Cercetătorul sovietic A. K. Lorenz a stabilit o dependență interesantă între constanta a din relația lui Tafel și coeficientul de compresibilitate $\varkappa$ al metalului:

$$a = 2 - \frac{1}{\sqrt{\varkappa \cdot 10^6}}. \qquad (49)$$

Comparînd valoarea supratensiunii hidrogenului cu distanța minimă interatomică în metale, N. E. Homutov a găsit că valoarea minimă a supratensiunii hidrogenului corespunde distanței de 2,76 Å. Pentru aceeași valoare supratensiunea oxigenului este maximă. În fig. 111 se arată dependența supratensiunii hidrogenului și a oxigenului de mărimea distanței interatomice în diferite metale. Valoarea de 2,76 Å corespunde însă cu diametrul moleculei de apă. Egalitatea celor două valori indică cea mai densă ocupare a suprafeței catodului cu moleculele apei și cu ionii H_3O^+. Cea mai densă ocupare a suprafeței cu dipolii apei ridică gradientul potențialului de lîngă electrod. Această situație este favorabilă degajării hidrogenului la catod, deoarece legătura care se rupe, H — O, se găsește în imediata vecinătate a catodului. Din contra, la degajarea oxigenului la anod, legătura care se rupe, O — H ,este la distanță maximă de suprafața electrodului și deci supratensiunea are valoare maximă.

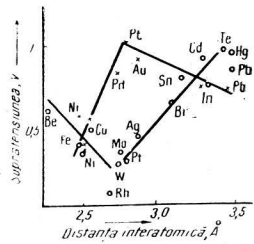


Fig. 111. Dependența supratensiunii hidrogenului (×) și a oxigenului (○) de valoarea distanței interatomice în metale.

Teoria lui Homutov dă o interpretare interesantă și coeficientului α din relația (47). În molecula de apă, unghiul dintre cele două legături de hidrogen este $\gamma = 105°$; aceasta înseamnă că o legătură H — O din molecula apei formează cu direcția căderii maxime de potențial a electrodului unghiul $\gamma = \frac{105}{2}$. Deci, asupra legăturii H — O nu se manifestă întreaga energie de rupere datorită căderii de potențial η, ci numai $\eta \cos\gamma = \alpha\eta$. Deoarece $\cos\gamma$ este 0,61, valoarea coeficientului α trebuie să fie 0,61, foarte apropiată de valoarea empirică 0,5.

Supratensiunea hidrogenului mai depinde în mare măsură de *starea suprafeței electrodului*. Cea mai mare valoare pentru η se obține pentru o suprafață lustruită, iar cea mai mică, pentru o suprafață spongioasă. În tabela 57 se dau valorile supratensiunii pe un catod acoperit electrolitic cu cadmiu.

Variația supratensiunii cu temperatura. Valoarea supratensiunii hidrogenului depinde într-o foarte mare măsură de temperatură și, în

Tabela 57

Supratensiunea hidrogenului pe un catod acoperit electrolitic cu cadmiu, în volţi

Densitatea de curent	0,01 A/cm²	0,0024 A/cm²
Depozit de cadmiu, strălucitor ca argintul	1,05	0,74
Depozit de cadmiu neted, alb-mat	0,96	0,68
Depozit de cadmiu aspru, cenuşiu	0,67	0,59

general, scade cu creşterea temperaturii. Pentru metalele cu supratensiune mare, cum ar fi mercurul, plumbul etc., şi la densităţi de curent medii, coeficientul de temperatură are valoarea de aproximativ 2 — 4 mV/grd. Înclinarea curbelor variaţiei lui η în funcţie de $\ln I$, adică constanta b din relaţia lui Tafel, se măreşte cu creşterea temperaturii, fiind proporţională, în primă aproximaţie, cu temperatura absolută.

Coeficientul de temperatură al supratensiunii η se obţine derivînd relaţia lui Tafel în raport cu temperatura:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_I = \frac{da}{dt} + \frac{R}{\alpha F} \ln I . \tag{50}$$

De aici se vede că $\frac{da}{dt}$ este negativ şi că valoarea coeficientului de temperatură al supratensiunii este mai mare în valoare absolută la densităţi de curent mici, şi mai mic la densităţi de curent mari.

Scăderea valorii supratensiunii hidrogenului la creşterea temperaturii arată că paralel cu aceasta creşte şi viteza de descărcare a ionilor de hidrogen pe electrod, respectiv creşte viteza stadiului lent care determină polarizarea electrochimică.

Un interes deosebit prezintă studiul influenţei temperaturii asupra valorii supratensiunii, din punctul de vedere al energiei de activare a stadiului ce determină viteza întregului proces. Pe lîngă factorii independenţi de temperatură, mărimea curentului de schimb I_0 conţine constanta de viteză K_1 şi, potrivit teoriei cineticii de reacţie, se poate scrie sub forma:

$$I_0 = K_1 e^{-A^\circ/RT}, \tag{51}$$

unde K_1 este o constantă, iar A° — energia de activare a stadiului lent ce determină polarizarea electrochimică.

Se reaminteşte că relaţia dintre coeficientul de temperatură al vitezei de reacţie v şi energia de activare W se exprimă prin ecuaţia lui Arrhenius:

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{W}{RT^2}$$

sau

$$v = Ae^{-\frac{W}{RT}}.$$

Trebuie să se remarce însă că există o deosebire esențială între A°, energia de activare a procesului electrochimic în sensul utilizat aici, și energia de activare W, adică înălțimea barierei energetice, care caracterizează procesul elementar al reacției. Viteza reacțiilor electrochimice depinde nu numai de concentrație și temperatură, dar și de mărimea saltului de potențial pe suprafața electrodului.

Pentru a obține mărimea W a reacției electrochimice, ar trebui să se studieze viteza de reacție în funcție de temperatură la valoarea constantă a potențialului absolut e al electrodului. În prezent, condiția constanței lui e la temperatură variabilă nu se poate îndeplini, deoarece din datele termodinamice nu se poate măsura direct sau calcula mărimea absolută a potențialului de electrod. De aceea, valoarea lui W, spre deosebire de valoarea lui A°, nu poate fi determinată experimental sau calculată teoretic.

Introducînd valoarea lui I_0 din relația (51) în relația (42), se obține

$$I = K_1 e^{-A^\circ/RT} e^{\alpha F\eta/RT} \tag{52}$$

Logaritmînd ecuația (52) rezultă:

$$\ln I = \ln K_1 + \frac{\alpha F\eta - A^\circ}{RT}. \tag{53}$$

Prin diferențiere în raport cu temperatura la supratensiune constantă, se obține

$$\left(\frac{\partial \ln I}{\partial T}\right)_\eta = \frac{A^\circ - \alpha F\eta}{RT^2} \tag{54}$$

iar la densitate constantă

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_I = \frac{\alpha F\eta - A^\circ}{\alpha FT}. \tag{55}$$

Deoarece η, precum și α care se poate obține din înclinarea b a curbei de polarizare, pot fi considerate cunoscute, cu ajutorul relațiilor (54) și (55) se poate determina valoarea lui A°, dacă se cunoaște coeficientul de temperatură al lui $\ln I$ la supratensiune constantă sau coeficientul de temperatură al lui η la densitate de curent constantă.

Valoarea curentului de schimb I_0 se obține prin extrapolarea porțiunii rectilinii a curbei supratensiunii (în sistemul semilogaritmic al coordonatelor) pînă la valoarea zero a supratensiunii.

Tabela 58 cuprinde valorile energiei de activare A°, la descărcarea ionilor de hidrogen pe diferite metale. De asemenea, sînt trecute valorile respective ale curentului de schimb I_0.

Din tabelă se vede că, în concordanță cu relația (51), valoarea curentului de schimb I_0 este cu atît mai mică, cu cît valoarea energiei de activare A° este mai mare și invers.

Tabela 58

Energia de activare A° şi curentul de schimb I_0 la descărcarea ionilor de hidrogen

Catodul	Electrolitul		A° kcal	I_0 A/cm.^{2}	Catodul	Electrolitul		A° kcal	I_0 A/cm^2
	Denumirea	Concentraţia n				Denumirea	Concentraţia n		
Mercur	H_2SO_4	0,2	18,0	$6 \cdot 10^{-12}$	Platină netedă	H_2SO_4	0,2	210,0	$3 \cdot 10^{-6}$
Mercur	NaOH	0,2	8,7	$7 \cdot 10^{-9}$					
Aliaj Wood	H_2SO_4	0,2	16,4	$1 \cdot 10^{-8}$	Platină netedă	NaOH	0,2	26,5	$1 \cdot 10^{-6}$
					Paladiu	H_2SO_4	0,2	9,0	$2 \cdot 10^{-5}$
Galiu	H_2SO_4	0,2	15,2	$1,6 \cdot 10^{-7}$	Paladiu	NaOH	0,2	10,0	$1 \cdot 10^{-5}$

Variaţia supratensiunii cu compoziţia soluţiei. Compoziţia soluţiei are o influenţă puternică asupra cineticii de degajare a hidrogenului şi, prin urmare, asupra valorii supratensiunii.

În soluţii relativ concentrate ale acizilor tari şi puri, supratensiunea hidrogenului nu depinde de concentraţia acidului, adică de *p*H-ul soluţiei. Astfel, curbele de polarizare pe un catod de mercur, în soluţii 0,1 n şi 0,01 n de acid clorhidric, coincid aproape perfect. Aceasta a determinat pe mulţi autori să considere că supratensiunea este independentă de *p*H-ul soluţiei.

În general însă, supratensiunea hidrogenului este puternic influenţată de *p*H-ul soluţiei, de concentraţia totală a electrolitului şi de prezenţa substanţelor superficial active în soluţie.

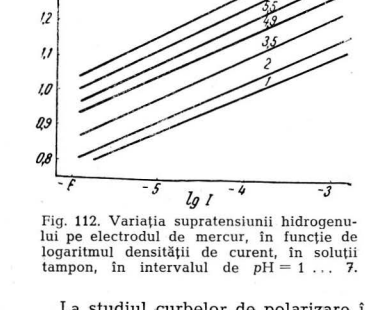


Fig. 112. Variaţia supratensiunii hidrogenului pe electrodul de mercur, în funcţie de logaritmul densităţii de curent, în soluţii tampon, în intervalul de $pH = 1 \ldots 7$.

Astfel, în cazul soluţiilor cu concentraţia totală a electrolitului constantă, în care prin schimbarea raporturilor dintre componente s-a modificat *p*H-ul, de exemplu în cazul soluţiilor tampon, dacă densitatea de curent se menţine constantă, valoarea supratensiunii creşte cu aproximativ 55 — 58 mV la creşterea *p*H-ului cu o unitate. În fig. 112 se reprezintă curbele supratensiunii hidrogenului pe electrodul de mercur, în funcţie de logaritmul densităţii de curent, în soluţii tampon cu o concentraţie totală a electrolitului de 0,3 val/l, în intervalul de $pH = 1 \cdots 7$.

La studiul curbelor de polarizare în soluţii cu o valoare constantă a *p*H-ului, însă cu concentraţia totală a electrolitului variabilă (prin

adăugarea unor cantități variabile de săruri neutre indiferente), se constată că la mărirea concentrației totale a electrolitului uni-univalent de zece ori, supratensiunea se mărește cu aproximativ 55 — 56 mV. Influența este cu atît mai intensă, cu cît cationul sării are o valență mai mare. Astfel, adăugarea a $1 \cdot 10^{-4}$ val/l de clorură de lantan într-o soluție 0,001 n de acid clorhidric provoacă creșterea supratensiunii cu 0,120 mV, avînd același efect ca și adăugarea a 0,1 val/l clorură de potasiu.

Pe alte metale aceste influențe ale compoziției electrolitului sînt mai puțin nete decît pe electrodul de mercur.

Această influență caracteristică a compoziției electrolitului se explică prin acțiunea ei asupra structurii stratului dublu electric și este studiată cantitativ în teoria lui A. N. Frumkin privitoare la mecanismul de descărcare a ionilor de hidrogen.

O serie de substanțe, deși nu participă direct la reacția de electrod, influențează puternic valoarea supratensiunii hidrogenului. Astfel este cazul adaosurilor de metal pe care hidrogenul prezintă o mică supratensiune; dacă se folosește, de exemplu, un electrod de plumb și se adaugă la electrolit o cantitate oarecare de clorură de platină, platina se va depune pe plumb și degajarea hidrogenului se va produce de preferință pe suprafața platinei, adică la o supratensiune mult mai mică.

Anumiți alcooli sau acizi organici, adăugați la electrolit, măresc pînă la 0,1 — 0,2 V supratensiunea hidrogenului. Acțiunea substanțelor organice se intensifică cu creșterea lungimii catenei, concentrația rămînînd constantă.

Acțiunea substanțelor organice asupra supratensiunii hidrogenului este funcție de adsorbția lor pe suprafața electrodului. Astfel, cationii bazelor de tetraalchil-amoniu se adsorb pe suprafața electrodului încărcată negativ și se desorb la potențiale pozitive mai mari decît potențialul sarcinii nule. De aceea, acțiunea lor se manifestă mai ales în domeniul densităților mari de curent și al supratensiunilor ridicate.

E. TEORIILE SUPRATENSIUNII HIDROGENULUI

Stadiile descărcării ionilor H^+. Apariția supratensiunii la descărcarea ionilor de hidrogen este un indiciu că echilibrul la electrod, procesul reversibil, este perturbat și trebuie să se presupună că unul din stadiile procesului decurge lent, necesitînd o energie de activare. Procesul de descărcare a ionilor de hidrogen din soluții apoase se compune din următoarele stadii:

1. Transportul și difuziunea ionilor H_3O^+ spre suprafața catodului.
2. Deshidratarea ionilor H_3O^+.
3. Adsorbția ionilor pe suprafața electrodului.
4. Neutralizarea sarcinii ionilor de hidrogen.
5. Unirea atomilor de hidrogen în molecule.
6. Degajarea hidrogenului molecular sub formă de bule.

Primul stadiu nu poate fi stadiul lent al procesului și, prin urmare, nu poate determina apariția supratensiunii, din următoarele cauze: în

primul rînd, supratensiunea hidrogenului depinde de caracterul metalului din care este confecționat catodul; în al doilea rînd, energia de activare a transportului și a difuziunii în soluții apoase este de aproximativ 4 kcal și, deci, ea este mult mai mică decît energia de activare corespunzătoare supratensiunii hidrogenului; în sfîrșit, relațiile stabilite pentru polarizarea de concentrație nu concordă cu legile empirice de degajare a hidrogenului.

O comportare deosebită s-a observat în cazul electrodului de stibiu. Pe un catod de stibiu supratensiunea hidrogenului crește pînă la o densitate de curent critică și rămîne apoi constantă. De aici începînd se degajă SbH_3, în timp ce sub această valoare a densității de curent nu se formează de loc SbH_3. De asemenea, s-a putut arăta că potențialul pe care îl dă SbH_3 unui catod de platină în soluție NaOH 0,1 n concordă cu valoarea supratensiunii hidrogenului pe arsen în același electrolit. De aceea, unii cercetători au emis ipoteza că supratensiunea hidrogenului se datorește formării hidrurilor pe catod și valoarea ei este cu atît mai ridicată cu cît hidrura respectivă este mai bogată în energie.

Mai jos se vor studia principalele teorii asupra stadiilor lente ale procesului.

Degajarea hidrogenului molecular sub formă de bule, drept stadiu lent al procesului. După unii cercetători, apariția supratensiunii s-ar datora presiunii ridicate a hidrogenului din interiorul bulelor mici care se formează de obicei pe suprafața catodului. Presiunea gazului din bulă depinde de mărimea tensiunii superficiale σ și a razei r a bulei, conform relației

$$p = \frac{2\sigma}{r}.$$

Introducînd în relația de mai sus valoarea tensiunii superficiale la temperatura camerei, iar pentru rază — o valoare minimă admisibilă, de ordinul $10^{-6} - 10^{-7}$ cm, se poate evalua această energie suplimentară și potențialul corespunzător. Se constată că această energie nu poate determina deplasarea potențialului decît cu aproximativ 60 mV.

Cea mai mare atenție s-a dat însă *stadiilor 4 și 5*, adică reacției propriu-zise de electrod, care se desfășoară în două faze succesive:

$$2\,H^+ + 2\varepsilon \xrightarrow{I} 2\,H \xrightarrow{II} H_2 \qquad (56)$$

Ca urmare a existenței forțelor de repulsie dintre particulele încărcate cu sarcini electrice de același semn, pe unul și același punct al suprafeței electrodului nu se pot descărca concomitent doi ioni de hidrogen și, prin urmare, la descărcarea hidrogenului se formează inițial atomi de hidrogen și nu molecule.

Atomii formați în procesul de descărcare se transformă ulterior, printr-o reacție chimică secundară, în hidrogen molecular. Dintre aceste două procese, numai primul este propriu-zis electrochimic; al doilea este o reacție chimică obișnuită, care se desfășoară pe suprafața electrodului.

În ordine cronologică, primele teorii dezvoltate au fost acelea care au considerat stadiul al cincilea drept lent, adică unirea atomilor de hidrogen în molecule. Numai în ultimii ani s-a dat atenția cuvenită stadiilor 3 și 4, adică descărcării propriu-zise, electrochimice, și concluziile la care s-a ajuns sînt extrem de fructuoase.

Unirea atomilor în molecule, drept stadiu lent. Conform teoriei lui Tafel, supratensiunea se datorește aglomerării atomilor de hidrogen pe suprafața catodului și diferitele valori ale supratensiunii hidrogenului pentru diferite metale se atribuie acțiunii catalitice diferite a acestor metale, asupra vitezei cu care atomii de hidrogen se unesc în molecule.

O dovadă în favoarea justeței acestei teorii a constituit-o multă vreme și faptul că există un paralelism evident între gradul de activitate electrochimică și cea chimică pentru reacția $2\,H \rightleftarrows H_2$

Creșterea gradului de activitate catalitică ←

Pt, Pd, W, Ni, Fe, Ag, Cu, Zn, Sn, Pb

→ Creșterea supratensiunii

Sînt însă mai multe argumente care pledează împotriva teoriei lui Tafel, dintre care cel mai important constă în faptul că ea duce la o valoare greșită a constantei b din relația (46). Dacă se consideră că suprafața catodului este slab încărcată cu atomi de hidrogen, adică mult sub valoarea de saturație, atunci viteza reacției $2H \rightleftarrows H_2$ este proporțională cu $[[H]_S']^2$, unde $[H]_S'$ este concentrația superficială, cu alte cuvinte cantitatea de atomi de hidrogen pe unitatea de suprafață de electrod, la densitatea de curent I. Dacă se neglijează procesul invers de scindare a moleculelor de hidrogen, intensitatea curentului va fi proporțională cu viteza reacției care determină viteza întregului proces, adică

$$I = K[[H]_S']^2 \tag{57}$$

unde K este o constantă.

Conform acestei teorii, valoarea supratensiunii pe un electrod nu depinde decît de schimbarea concentrației superficiale a hidrogenului atomic la trecerea curentului. Notînd cu $[H]_S^\circ$ concentrația superficială a atomilor de hidrogen la potențialul de echilibru, pentru $I = 0$ și cînd electrodul se găsește în echilibru cu hidrogenul molecular la presiunea atmosferică, atunci la trecerea curentului concentrația superficială staționară a atomilor de hidrogen $[H]_S'$ va fi mult mai mare la procesul de descărcare și mult mai mică la procesul de ionizare decît $[H]_S^\circ$. Această diferență va fi cu atît mai mare, cu cît constanta de viteză din relația (57) este mai mică.

Deoarece unirea atomilor în moleculă este stadiul lent al procesului, echilibrul dintre soluție și atomii adsorbiți nu se perturbă sensibil,

astfel că deplasarea potenţialului de electrod se poate calcula cu ajutorul relaţiei lui Nernst

$$e' = -\frac{RT}{F} \ln [H]_S^I + \text{const} \tag{58}$$

respectiv

$$e = -\frac{RT}{F} \ln [H]_S^\circ + \text{const} \tag{59}$$

în care e' este potenţialul electrodului polarizat; e — potenţialul reversibil al electrodului, iar constanta depinde de concentraţia ionilor de hidrogen din soluţie.

Diferenţa dintre e şi e' dă valoarea supratensiunii:

$$\eta = e - e' = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H]_S^I}{[H]_S^\circ}. \tag{60}$$

Introducînd valoarea lui $[H]_S^I$ din relaţia (57) în relaţia (60), se obţine

$$\eta = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln I \tag{61}$$

unde a este o constantă care include valoarea lui K din relaţia (57) şi valoarea lui $[H]_S^\circ$. Relaţia (61) concordă formal cu relaţia (43), însă are neajunsul că dă pentru coeficientul α o valoare de patru ori mai mare decît valoarea determinată experimental.

N. I. Kobozev şi N. I. Nekrasov au stabalit relaţia între valoarea supratensiunii pe diferite metale şi capacitatea lor de adsorbţie în raport cu hidrogenul atomic. Schimbarea energiei de adsorbţie W_{ads}, la trecerea de la un metal la altul, provoacă variaţia concentraţiei superficiale de echilibru a hidrogenului atomic $[H]_S^\circ$. Presupunînd că adsorbţia este mică, se poate admite că

$$[H]_S^\circ = K \cdot p_{H_2}^{1/2} \cdot e^{\frac{W_{ads}}{RT}} = \text{const} \cdot e^{\frac{W_{ads}}{RT}}. \tag{62}$$

Prin urmare, creşterea energiei de adsorbţie măreşte puternic concentraţia superficială a hidrogenului atomic. Înlocuind în relaţia (60) valoarea lui $[H]_S^\circ$ se obţine

$$\eta = \text{const} - \frac{W_{ads}}{RT} + \frac{RT}{F} \ln [H]_S^I \tag{63}$$

sau

$$\eta = \text{const} - \frac{W_{ads}}{RT} + \frac{RT}{F} \ln I. \tag{64}$$

Relaţia (64) dă o interpretare calitativă satisfăcătoare în ceea ce priveşte influenţa naturii electrodului asupra valorii supratensiunii. Pentru a obţine o relaţie cantitativă corectă între η şi W_{ads} ar trebui

să se cunoască, în afară de modul de eliminare a hidrogenului adsorbit, și variația vitezei acestui proces în funcție de valoarea energiei de adsorbție W_{ads}, deoarece în relația (63) $[H]'_S$ depinde de asemenea de W_{ads}.

La deducerea relațiilor (60) și (61) s-a admis că potențialul electrodului este determinat de concentrația superficială a hidrogenului atomic [relațiile (58) și (59)]. Această ipoteză este justă numai în cazul unei încărcări foarte slabe a suprafeței electrodului cu atomi de hidrogen adsorbiți. Cu alte cuvinte, cantitatea de substanță adsorbită este proporțională cu presiunea sau concentrația ei în volumul soluției, ceea ce nu este valabil decît la începutul izotermei de adsorbție. În realitate, într-o serie de cazuri, descărcarea ionilor de hidrogen are loc pe suprafața electrodului pe care s-a adsorbit o cantitate foarte mare de atomi de hidrogen.

Încărcarea suprafeței electrodului este redată de cunoscuta ecuație a izotermei de adsorbție a lui Langmuir:

$$[H]_S = [H]_S^{\infty} \frac{p_H}{p_H + \omega} \tag{65}$$

în care $[H]_S^{\infty}$ este valoarea limită a adsorbției; ω — constanta de adsorbție dependentă de natura suprafeței și a substanței care se adsoarbe, însă independentă de presiune, iar p_H — presiunea hidrogenului atomic.

După cum se vede din relația (65), dacă $p_H \ll \omega$, atunci

$$[H]_S = [H]_S^{\infty} \cdot \frac{p_H}{\omega}, \tag{66}$$

adică la presiuni mici (domeniul lui Henry), cantitatea de substanță adsorbită este proporțională cu presiunea ei. În schimb, dacă $p_H \gg \omega$ atunci

$$[H]_S = [H]_S^{\infty}, \tag{67}$$

adică este independentă de valoarea presiunii.

Într-o serie de cazuri, în domeniul încărcărilor medii, forma izotermei de adsorbție se abate de la ecuația (65), fie din cauza neomogenității suprafeței, cînd diferitele porțiuni ale suprafeței au diferite valori pentru ω, fie din cauza apariției forțelor de repulsie dintre particulele adsorbite.

M. I. Temkin a arătat că, ținînd seamă de neomogenitatea suprafeței, ipoteza unirii atomilor de hidrogen în molecule ca stadiu lent duce la relația

$$\eta = a + \frac{RT}{2\beta F} \ln I \quad (0 < \beta < 1) \tag{68}$$

în care coeficientul $\beta < 1$ ia în considerare neomogenitatea suprafeței. Dacă se admite $\beta \approx \frac{1}{4}$, coeficientul unghiular al curbelor de polarizare

ia valoarea $b \approx \frac{2RT}{F}$, care corespunde datelor experimentale. Prin urmare, inconvenientul teoriei unirii atomilor de hidrogen în molecule, ca stadiu lent, care constă în valoarea extrem de scăzută a coeficientului b, poate fi înlăturat.

Totuși, această teorie nu poate fi aplicată în cazul electrodului de mercur. Datorită stării sale lichide, suprafața mercurului este perfect omogenă. În afară de aceasta, ținînd seamă că în acest caz valoarea concentrației atomilor de hidrogen este mică, forțele de repulsie se pot neglija. Prin urmare, în cazul electrodului de mercur, corectarea valorii coeficientului b nu este justificată în lumina teoriei de mai sus.

Pînă acum s-a luat în considerare, ca singura cale de eliminare a hidrogenului atomic adsorbit, reacția $2H \rightleftarrows H_2$. Aceasta duce însă la concluzii care sînt contrazise de experiență. Într-adevăr, conform teoriilor de mai sus, viteza cu care atomii de hidrogen se unesc în molecule și care determină viteza întregului proces, crește o dată cu mărirea concentrației superficiale a hidrogenului atomic. Această concentrație superficială nu se poate mări nelimitat. Ea atinge o valoare limită, corespunzătoare acoperirii întregii suprafețe a electrodului cu un strat de atomi de hidrogen. Din această cauză, viteza descărcării ionilor de hidrogen nu ar trebui să depășească o anumită valoare limită, caracteristică fiecărui electrod.

Experimental nu s-a putut însă identifica existența unui astfel de curent limită, determinat de saturarea suprafeței electrodului cu hidrogen adsorbit.

De aceea, Heyrovski admite că descărcarea ionilor de hidrogen este posibilă nu numai pe porțiunile libere ale suprafeței, ci și pe locurile în care există un atom de hidrogen, conform schemei:

$$H_{ads} + H^+ + \varepsilon \rightarrow H_2$$

Deși pînă astăzi nu există date experimentale directe care să dovedească posibilitatea desfășurării reacției de mai sus, totuși o serie de considerente indirecte arată că această reacție trebuie luată în considerare.

Cu toate că obiecția principală adusă teoriei unirii în molecule ca stadiu lent, și anume că ea dă o valoare incorectă pentru coeficientul b, poate fi oarecum înlăturată prin luarea în considerare a neomogenității suprafeței electrodului sau a forțelor de repulsie, totuși această teorie mai prezintă inconvenientul că nu poate explica influența compoziției soluției asupra valorii supratensiunii hidrogenului. În relațiile (58) și (59) constanta depinde de concentrația ionilor de hidrogen din soluție, însă la formularea valorii lui η_i în relația (60) această constantă dispare și, prin urmare, supratensiunea hidrogenului nu trebuie să depindă de concentrația ionilor de hidrogen. Aceasta este însă în contradicție cu datele experimentale, care arată o puternică influență a compoziției soluției asupra valorii supratensiunii.

Descărcarea ionilor de hidrogen drept stadiu lent al procesului. Teoria descărcării lente este bazată pe ipoteza că faza I din schema

(56), adică descărcarea ionilor de hidrogen cu formarea atomilor adsorbiți

$$H^+ + \varepsilon \rightarrow H_{ads},$$

se desfășoară cu o viteză finită și că această viteză depinde de diferența de potențial dintre metal și soluție.

Pentru a asigura trecerea curentului cu o anumită densitate de curent prin electrod, potențialul se deplasează față de cel de echilibru cu o valoare care reprezintă chiar valoarea supratensiunii. Cu alte cuvinte, această reacție cere o oarecare energie de activare.

Conform ecuației de bază a cineticii chimice, viteza de reacție este legată de energia de activare W, prin funcția exponențială

$$v = Kc_i c_j \ldots e^{-\frac{W}{RT}} \qquad (69)$$

în care $c_i.c_j \ldots$ reprezintă concentrația substanțelor care reacționează, iar K — coeficientul de proporționalitate, de obicei independent de temperatură.

În primul moment pare neverosimil ca o simplă reacție de combinare a unui ion de hidrogen, încărcat pozitiv, cu un electrod negativ să necesite o energie de activare atît de mare, cum rezultă din valorile supratensiunii. Acest fapt poate fi pus însă pe seama puternicei hidratări a ionului de hidrogen în soluție. L e b l a n c, și mult mai pe larg N. A. I z g a r î ș e v, au arătat că scindarea complexului (în cazul de față scindarea ionului H_3O^+) se produce cu o oarecare întîrziere cinetică și determină viteza întregii reacții de electrod.

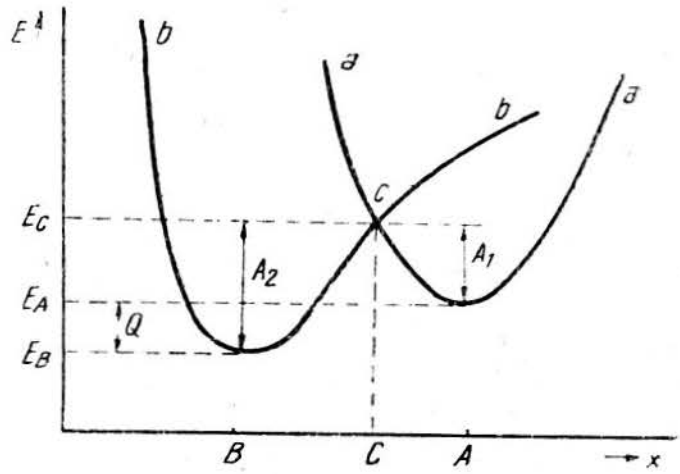


Fig. 113. Curbele de potențial ale ionului și atomului de hidrogen adsorbit.

Reacțiile electrochimice se deosebesc de cele chimice prin aceea că aici potențialul electrodului are o puternică influență asupra vitezei de reacție, respectiv asupra energiei de activare. Această corelație se poate explica în modul următor:

Ionul H_3O^+ se poate apropia de suprafața electrodului pînă la o distanță egală cu raza ionului. În fig. 113 s-a notat cu A punctul în care se găsește centrul protonului în momentul inițial al descărcării. În decursul procesului de descărcare, protonul hidratat trece într-un atom neutru, adsorbit pe suprafața electrodului, sub acțiunea forțelor superficiale. Raza atomului fiind mult mai mică decît a ionului hidratat, punctul B în care se găsește centrul atomului la echilibru va fi mult mai aproape de suprafața electrodului.

La descărcare, protonul trebuie să se deplaseze din punctul A în punctul B, spre suprafaţa electrodului. Curbele *aa* şi *bb* reprezintă variaţia energiei potenţiale E a ionului şi a atomului de hidrogen, în funcţie de distanţa de la suprafaţa electrodului. Cum se vede din fig. 114, la deplasarea ionului sau atomului din poziţia lor de echilibru, energia sistemului creşte.

Prin urmare, pentru ca protonul să treacă într-un atom neutru adsorbit, deplasîndu-se din punctul A în B, energia întregului sistem trebuie să crească pînă atinge valoarea corespunzătoare poziţiei intermediare C, punctul de intersecţie al celor două curbe de potenţial. În acest punct are loc de fapt transformarea protonului în atom de hidrogen adsorbit. Pe măsură ce atomul de hidrogen se apropie şi mai mult de suprafaţa electrodului, ca o consecinţă a forţelor de adsorbţie, energia sistemului scade şi mai mult.

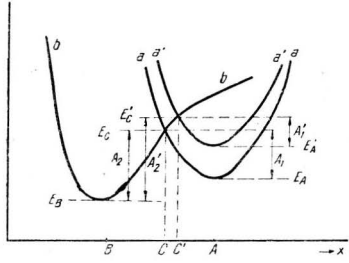


Fig. 114. Deplasarea curbei de potenţial a ionului de hidrogen, la variaţia potenţialului electrodului: A'_1, A_1, E_A, E'_C — valorile corespunzătoare deplasării curbei *aa*.

Diferenţa dintre energia potenţială a sistemului în starea iniţială A şi cea în poziţia intermediară C, nu este altceva decît energia de activare a procesului de descărcare a ionilor de hidrogen:

$$A_1 = E_C - E_A. \tag{70}$$

Energia de activare a procesului invers, de ionizare a atomilor de hidrogen, este egală cu diferenţa dintre energia potenţială a sistemului în starea intermediară C şi în starea finală B:

$$A_2 = E_C - E_B. \tag{71}$$

În cazul polarizării electrodului, deoarece aceasta nu are nici o influenţă (în primă aproximaţie) asupra atomului neutru, curba de potenţial *bb* a atomului nu se schimbă. Cu totul altfel se prezintă situaţia pentru ionul de hidrogen. La deplasarea potenţialului electrodului spre valori mai negative, ionul pozitiv H_3O^+ trece la un nivel energetic mai înalt şi curba de potenţial *aa* se deplasează în sus, paralel cu ea însăşi (curba *a'a'* în fig. 114). În acest caz, energia ionului de hidrogen se exprimă prin relaţia

$$E_A = E_A^0 + \Delta E_A \tag{72}$$

sau

$$E_A = E_A^0 - eF \tag{72 a}$$

în care E_A° este energia corespunzătoare pentru $e = 0$. Deoarece nu se cunoaşte valoarea absolută a potenţialului de electrod, $e = 0$ poate fi ales arbitrar.

Aşa cum se vede în fig. 114, polarizarea electrodului influenţează nu numai energia potenţială E_A a ionului, ci şi energia potenţială E_C a poziţiei intermediare C. La deplasarea curbei *aa* în sus sau în jos este valabilă relaţia

$$\Delta E_C = \beta \Delta E_A = -\beta eF \tag{73}$$

în care

$$\beta = \frac{\Delta E_C}{\Delta E_A} = \frac{\operatorname{tg}\theta}{\operatorname{tg}\theta - \operatorname{tg}\delta} \tag{74}$$

unde $\beta < 1$, deoarece δ şi θ reprezintă unghiurile de înclinare ale curbelor *aa* şi *bb*, iar $\operatorname{tg}\theta - \operatorname{tg}\delta > \operatorname{tg}\theta$

Din combinarea relaţiilor (70), (72 a) şi (73) şi ţinînd seamă că $E_C = E_C^\circ + \Delta E_C$, în care E_C° este energia corespunzătoare pentru $e = 0$, se obţine pentru energia de activare a procesului electrochimic expresia:

$$A_1 = (E_C^\circ - E_A^\circ) + (1 - \beta)\ eF. \tag{75}$$

Înlocuind pe $E_C^\circ - E_A^\circ$ cu A_1° şi pe $1 - \beta$ cu α, se obţine

$$A_1 = A_1^\circ + \alpha eF \tag{76}$$

unde $0 < \alpha < 1$.

Energia de activare a procesului invers, de ionizare a atomilor de hidrogen, va fi dată de relaţia

$$A_2 = (E_C^\circ - E_B^\circ) - \beta eF = A_2^\circ - \beta eF. \tag{77}$$

Trebuie să se mai reamintească faptul că din cauza imposibilităţii de a putea determina valoarea absolută a potenţialului de electrod, energiile de activare A_1 şi A_2 sînt arbitrare şi prin aceasta se deosebesc de energiile de activare W a procesului elementar. Cu ajutorul curbelor de potenţial nu s-a putut studia decît modul cum variază nivelele energetice E_A şi E_C, respectiv E_B şi E_C, în funcţie de potenţialul electrodului, fără a putea lămuri unde sînt situate cantitativ aceste nivele de energie. Numai dacă s-ar putea cunoaşte în mod precis poziţia relativă a acestor nivele de energie şi forma exactă a curbelor *aa* şi *bb*, s-ar putea calcula mărimea W, energia de activare reală a procesului elementar discutat.

Cu ajutorul curbelor de potenţial se poate studia şi influenţa altor factori asupra energiei de activare, de exemplu influenţa materialului din care este confecţionat electrodul.

Influenţa naturii electrodului se manifestă în special prin mărimea energiei sau căldurii de adsorbţie q_{ads} a hidrogenului atomic pe metalul respectiv. Cu cît căldura de adsorbţie q_{ads} a hidrogenului atomic este mai mare, cu atît energia de adsorbţie a atomilor este mai mică şi cu atît mai jos se deplasează, paralel cu ea însăşi, curba *bb*:

$$\Delta E_B = -\Delta q_{ads}, \tag{78}$$

în care ΔE_B este variaţia energiei atomului, la o variaţie a căldurii de adsorbţie cu Δq_{ads}. Din fig. 115 se vede că energia E_C a punctului intermediar C variază în acest caz după relaţia:

$$\Delta E_C = -\alpha \Delta q_{ads}. \tag{79}$$

Înlocuind această valoare în relaţia (70) şi urmînd un raţionament analog cu cel de mai sus (pag. 362) se obţine final

$$\Delta A_1 = -\alpha \Delta q_{ads} \tag{80}$$

sau

$$A_1 = A_1^\circ - \alpha q_{ads} \tag{81}$$

în care A_1° este energia de activare pentru $q_{ads} = 0$. Prin relaţia (81) influenţa naturii electrodului asupra mărimii supratensiunii hidrogenului primeşte o explicaţie satisfăcătoare; cu cît energia de adsorbţie a atomilor de hidrogen pe un anumit metal va fi mai mare, cu atît mai mică va fi valoarea supratensiunii hidrogenului.

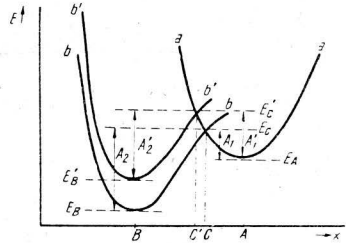


Fig. 115. Deplasarea curbei de potenţial a atomului de hidrogen la variaţia energiei de adsorbţie a atomului:
A'_1, A_2, E'_B, E'_C — valorile corespunzătoare deplasării curbei *bb*.

Pentru a obţine relaţia dintre valoarea supratensiunii hidrogenului, η, şi densitatea de curent I, trebuie să revenim la procesul de descărcare a ionilor de hidrogen. La acest proces elementar iau parte un ion şi un electron. Deci, viteza de reacţie (v. relaţia 69) şi prin urmare densitatea de curent va fi proporţională cu concentraţia ionilor de hidrogen în soluţie:

$$I_C = K_1 [H^+] \cdot e^{-A_1/RT} \tag{82}$$

în care A_1 este energia de activare a reacţiei electrochimice. Înlocuind valoarea ei din relaţia (76), se obţine

$$I_C = K_1 [H^+] e^{-\frac{A_1^\circ}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha eF}{RT}} = K_1' [H^+] e^{-\frac{\alpha eF}{RT}} \tag{83}$$

unde $e^{-\frac{A_1^\circ}{RT}}$ fiind constant a fost inclus în K_1'.

Rezolvînd ecuaţia (83) în raport cu potenţialul, se obţine

$$e = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln [H^+] - \frac{RT}{\alpha F} \ln I_C. \tag{84}$$

Potențialul de echilibru al electrodului este

$$e^\circ = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$$

de unde valoarea supratensiunii hidrogenului va fi dată de relația

$$\eta = e^\circ - e = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] - \frac{RT}{\alpha F} \ln [H^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln I_C$$

sau

$$\eta = \text{const} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln I_C \qquad (85)$$

sau, admițînd $\alpha = 0{,}5$,

$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{2RT}{F} \ln I_C \cdot \qquad (86)$$

Relația (86) este în perfectă concordanță ca formă cu relația lui Tafel. De asemenea, se explică influența naturii electrodului prin luarea în considerare a energiei de adsorbție specifice a fiecărui metal. Spre deosebire de teoriile de pînă acum, teoria descărcării lente poate da o explicație corectă pentru dependența supratensiunii de *p*H-ul soluției, cînd concentrația totală a electrolitului rămîne constantă. Într-adevăr, relația (86) arată că la o creștere de zece ori a concentrației ionilor de hidrogen, valoarea supratensiunii trebuie să scadă cu aproximativ 58 mV, în perfect acord cu datele experimentale.

De asemenea, teoria descărcării lente dă o relație corectă și pentru domeniul valorilor mici ale supratensiunii. În acest caz nu se poate însă neglija valoarea curentului anodic de ionizare a atomilor de hidrogen, I_A, care este dată de relația

$$I_A = K_2 e^{-\frac{A_2}{RT}} \qquad (87)$$

evident independentă de concentrația ionilor de hidrogen. Înlocuind pe A_2 cu valoarea lui din relația (77) se obține

$$I_A = K_2 e^{-\frac{A_2^\circ}{RT}} \cdot e^{\frac{\beta eF}{RT}} = K_2' e^{\frac{\beta eF}{RT}} \cdot \qquad (88)$$

Scriind mărimea curentului exterior $I = I_C - I_A$, și urmînd exact raționamentul de la pag. 342, se obține final relația

$$\eta = \frac{RT}{F} \cdot \frac{I}{I_0},$$

care redă foarte bine procesul de polarizare în jurul potențialului de echilibru.

Deși teoria descărcării lente explică mai complet procesul de polarizare la descărcarea ionilor de hidrogen, totuși, sub forma expusă mai

sus, nu este accesibilă. Nici această teorie nu explică dependenţa supratensiunii de compoziţia soluţiei pentru soluţii de acizi, pentru soluţii cu *p*H constant şi concentraţia totală a electrolitului variabilă, pentru soluţii care conţin substanţe superficial active etc. Ea nu explică satisfăcător decît influenţa *p*H-ului la o concentraţie totală a electrolitului constantă. De aceea, premisele iniţiale ale teoriei descărcării lente au trebuit să fie revăzute.

În cazul reacţiilor chimice omogene între particule neîncărcate, în ecuaţia vitezei de reacţie din relaţia (69) intră valoarea concentraţiilor din interiorul soluţiei. La reacţii eterogene, cu participarea substanţelor adsorbite, în ecuaţiile cinetice este necesar să se utilizeze valorile concentraţiilor superficiale ale acestor substanţe. În cazul reacţiilor electrochimice, care se desfăşoară la limita de separaţie metal-soluţie, şi din această cauză sînt tot eterogene, problema se complică şi mai mult prin faptul că în zona de reacţie concentraţia substanţelor care reacţionează poate diferi de valoarea din interiorul soluţiei nu numai datorită adsorbţiei, ci şi forţelor electrostatice ce pot să apară între electrod şi ion. Mărimea forţelor electrostatice depinde de densitatea sarcinilor de pe suprafaţa electrodului, adică de valoarea potenţialului de electrod, precum şi de structura stratului dublu electric, de exemplu de gradul său de difuziune. De aceea, aceşti factori influenţează puternic valoarea concentraţiei superficiale şi, prin aceasta, cinetica reacţiei electrochimice.

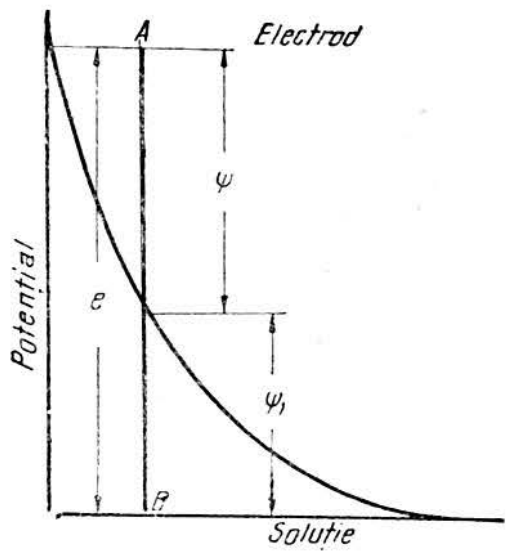


Fig. 116. Căderea de potenţial în stratul dublu electric:
AB — limita de separaţie între faze

Influenţa structurii stratului dublu electric asupra cineticii reacţiilor electrochimice a fost luată pentru prima dată în considerare de A. N. Frumkin, la elaborarea teoriei sale asupra supratensiunii hidrogenului.

Conform acestei teorii, reacţia electrochimică are loc numai la un contact direct între ionii care reacţionează şi electrodul metalic.

Prin urmare, prin zonă de reacţie se va înţelege numai acea parte a stratului dublu electric care se întinde de la suprafaţa electrodului pînă la o distanţă care nu depăşeşte diametrul efectiv al ionului. Să notăm cu ψ valoarea medie a căderii de potenţial în stratul care se întinde la o distanţă de aproximativ o rază de suprafaţa electrodului şi cu ψ_1 căderea de potenţial a stratului ce se întinde de la această distanţă pînă în interiorul soluţiei (v. fig. 116). Valoarea lui ψ_1 se apropie de valoarea potenţialului electrocinetic ζ (v. cap. XI Fenomene electrocinetice). Suma algebrică dintre ψ şi ψ_1 este egală cu e, căderea totală de potenţial în stratul dublu electric.

La deducerea relațiilor (76) și (77) nu s-a ținut seamă de următorul considerent:

În momentul descărcării ionul se găsește într-un punct oarecare în apropierea suprafeței electrodului, în care potențialul diferă cu valoarea ψ_1 de potențialul din interiorul soluției. Schimbarea energiei acestui ion cu polarizarea electrodului va depinde evident de valoarea $e - \psi_1 = \psi$ și nu de potențialul total al electrodului față de soluție. De aceea, pentru dependența energiei de activare a procesului de descărcare în funcție de potențialul electrodului, în locul relației (76) se va scrie

$$A_1 = A_1^{\circ} + \alpha F (e - \psi_1) = A_1^{\circ} + \alpha F \psi. \tag{89}$$

Cu alte cuvinte, asupra energiei de activare nu influențează întreaga valoare a diferenței de potențial electrod | soluție, ci numai o parte din saltul total, localizat în zona de reacție.

De asemenea, se poate demonstra că între concentrația $[H^+]_S$ în stratul ce aderă la suprafața electrodului, de grosime egală cu diametrul ionului, și concentrația $[H^+]$ din interiorul soluției, există relația

$$[H^+]_S = K [H^+] \, e^{-\frac{F\psi_1}{RT}} \tag{90}$$

în care ψ_1 este căderea de potențial dintre zona de reacție și interiorul soluției.

Ținînd seamă de cele de mai sus, ecuația cinetică pentru descărcarea ionilor de hidrogen se poate scrie sub forma

$$I_C = K_1 [H^+]_S \, e^{-\frac{A_1}{RT}} \tag{91}$$

sau, ținînd seamă de relațiile (89) și (90), se obține

$$I_C = K_1' [H^+] \, e^{-\frac{F\psi_1}{RT}} \, e^{-\frac{\alpha F \psi}{RT}} \tag{92}$$

în care constantele K, K_1 și $e^{-\frac{A_1^{\circ}}{RT}}$ au fost înglobate în constanta K_1'.

Ținînd seamă că $\psi = e - \psi_1$ și că $\alpha = 0{,}5$, rezultă

$$I_C = K_1' [H^+] \, e^{-\frac{F\psi_1}{RT}} \, e^{-\frac{F(e-\psi_1)}{2RT}} = K_1'' [H^+] \cdot e^{-\frac{F(e+\psi_1)}{RT}}. \tag{93}$$

Logaritmînd relația (93), se obține

$$e + \psi_1 = \text{const} + \frac{2RT}{F} \ln [H^+] - \frac{2RT}{F} \ln I_C$$

sau

$$e = \text{const} - \psi_1 + \frac{2RT}{F} \ln [H^+] - \frac{2RT}{F} \ln I_C. \tag{94}$$

Potenţialul electrodului reversibil este

$$e^\circ = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln [H^+],$$

de unde valoarea supratensiunii η va fi

$$\eta = e^\circ - e = \text{const} + \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{2RT}{F} \ln I_C \cdot \qquad (95)$$

Relaţia (95), care formal corespunde cu relaţia lui Tafel, se deosebeşte de relaţiile deduse pînă acum, pentru dependenţa supratensiunii de densitatea curentului, prin introducerea termenului ψ_1.

Potenţialul ψ_1 depinde de concentraţia totală a electrolitului, de valenţa ionilor din electrolit şi de prezenţa substanţelor superficial-active. La o concentraţie nu prea ridicată a electrolitului cu cation monovalent şi la valori mai negative ale potenţialului de electrod decît *potenţialul punctului de sarcină nulă*, valoarea ψ_1 satisface următoarea relaţie:

$$\psi_1 = -B + \frac{RT}{F} \ln c, \qquad (96)$$

în care c este concentraţia totală a electrolitului monovalent în soluţie şi B este o constantă.

Prin existenţa acestui termen, teoria expusă duce la o serie de noi concluzii în ceea ce priveşte influenţa compoziţiei soluţiei asupra valorii supratensiunii:

1. În cazul soluţiilor cu concentraţia totală a electrolitului constantă, însă cu *p*H variabil, de exemplu la soluţiile tampon sau la soluţii de săruri acidulate cu acidul respectiv, valoarea potenţialului ψ_1 aproape că nu depinde de valoarea *p*H-ului. Singurul termen care variază cu *p*H-ul în relaţia (95) este $\frac{RT}{F} \ln [H^+]$, conform căruia la creşterea *p*H-ului cu o unitate, valoarea supratensiunii creşte cu aproximativ 58 mV.

Aceasta este o consecinţă a faptului că la o valoare constantă, concentraţia superficială $[H^+]_S$ a ionilor de hidrogen este proporţională cu concentraţia $[H^+]$ a ionilor de hidrogen din interiorul soluţiei.

2. Pentru a obţine dependenţa valorii supratensiunii hidrogenului de concentraţia totală a electrolitului, în relaţia (95) trebuie să se introducă valoarea lui ψ_1 din relaţia (96):

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln c - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{2RT}{F} \ln I_C, \qquad (97)$$

de unde rezultă că, la o valoare constantă a *p*H-ului, mărirea de zece ori a concentraţiei electrolitului uni-univalent în soluţie trebuie să fie însoţită de creşterea valorii supratensiunii hidrogenului cu aproximativ 58 mV.

3. Adăugarea cationilor polivalenţi în soluţie, chiar şi în concentraţii mici, provoacă o puternică creştere a valorii pozitive a poten-

ţialului ψ_1 şi prin urmare provoacă o creştere bruscă a valorii supratensiunii.

4. În cazul soluţiilor acizilor tari, care nu conţin electroliţi străini, concentraţia totală a electrolitului coincide cu concentraţia ionilor de hidrogen, adică $c = [H^+]$. În acest caz, termenii al doilea şi al treilea din relaţia (97) se anulează şi supratensiunea hidrogenului este independentă de *p*H-ul soluţiei.

5. Pentru a explica dependenţa valorii supratensiunii de *p*H în soluţii alcaline, trebuie să se presupună că descărcarea ionului de hidrogen se face direct din moleculele de apă, conform ecuaţiei

$$H_2O + \varepsilon \rightarrow H_{ads} + OH^-$$

cînd se obţine pentru valoarea supratensiunii expresia

$$\eta_j = \text{const} - \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [OH^-] + \frac{2RT}{F} \ln I_C, \qquad (98)$$

conform căreia, la mărirea *p*H-ului soluţiei, în cazul unei concentraţii totale a electrolitului constantă ($\psi_1 = \text{const}$), supratensiunea scade numai datorită termenului al treilea, adică deplasării potenţialului de echilibru spre valori mai negative. Aceasta înseamnă că de fapt potenţialul electrodului nici nu a variat şi deci independenţa potenţialului de electrod de *p*H-ul soluţiei se explică prin faptul că substanţa care reacţionează nu este nici ionul de hidrogen, nici cel de hidroxil, ci molecula de apă.

6. Teoria descărcării lente, sub forma dată de A. N. Frumkin, poate da o explicaţie satisfăcătoare şi în ceea ce priveşte influenţa ionilor sau moleculelor superficial-active asupra valorii supratensiunii. Acestea se adsorb în stratul din imediata vecinătate a suprafeţei electrodului şi, după încărcarea lor, deplasează potenţialul ψ_1 spre valori mai negative sau mai pozitive.

Toate concluziile expuse mai sus sînt verificate de nenumărate date experimentale. De aceea, teoria descărcării lente este teoria cea mai completă privind cinetica descărcării ionilor de hidrogen. Aceasta nu înseamnă însă că teoria unirii atomilor în molecule ca stadiu lent trebuie complet abandonată. Probabil, cinetica procesului este influenţată, într-un grad mai mare sau mai mic, de un factor sau altul, în funcţie de materialul electrozilor şi de condiţiile experimentale.

Teoria cuantică a supratensiunii hidrogenului. Această teorie, propusă de A. Gurney, consideră ca stadiu lent al reacţiei neutralizarea ionului de hidrogen de către electron. Între electronii din metal şi ionii de hidrogen apropiaţi există o barieră de potenţial. În conformitate cu mecanica clasică, trecerea electronilor de la metal la ioni ar fi posibilă numai dacă electronii ar avea o energie cel puţin egală cu înălţimea barierei energetice existente. În teoria cuantică există o probabilitate de trecere a electronilor prin bariera de potenţial, de pe nivelele pe care le ocupă în metal pe nivelele de energie echivalentă neocupate din ioni. Expresia cantitativă a curentului care trece

se poate stabili dacă se ţine seamă că nivelele energetice ale electronilor sînt date de statistica Fermi-Dirac, iar nivelele libere din ioni, de statistica Boltzmann. În cazul special al unui curent foarte mic, se poate admite că şi în cazul electronilor statistica Fermi degenerează într-o statistică Boltzmann.

În felul acesta, curentul care trece este proporţional cu integrala produsului dintre funcţia de repartiţie a electronilor, funcţia de repartiţie a nivelelor libere din ioni şi coeficientul de transparenţă al barierei de potenţial. Supratensiunea este aici necesară tocmai pentru a mări suficient de mult produsul celor trei funcţii, adică, din punct de vedere al fenomenului fizic, pentru a face posibilă trecerea unui curent detectabil. Dacă se admite că coeficientul de transparenţă al barierei de potenţial este relativ mic, integrarea ecuaţiei duce la o expresie pentru supratensiune analogă cu aceea a lui Tafel. Pentru aceasta este necesar să se admită că lărgirea barierei de potenţial este relativ mare (circa 5 Å), lucru care, după cum a arătat Frumkin, este inexact, deoarece între ionii de hidrogen şi catod există adsorbţia specifică care face ca distanţa dintre ioni şi electrod să fie foarte mică, iar probabilitatea de trecere să fie foarte mare. Acesta este de altfel neajunsul principal al teoriei cuantice a supratensiunii hidrogenului.

F. SUPRATENSIUNEA OXIGENULUI

Supratensiunea anodică a oxigenului a fost studiată într-o serie de lucrări, însă rezultatele obţinute nu sînt pe deplin concludente, în special datorită faptului că, la degajarea oxigenului, potenţialul anodului variază puternic în funcţie de timp, mult mai puternic decît potenţialul catodului la degajarea hidrogenului.

Date mai sigure s-au obţinut în cazul anozilor de platină şi aur în H_2SO_4 diluat, saturaţi cu oxigen, cînd s-a obţinut pentru dependenţa supratensiunii în funcţie de densitatea de curent o curbă semilogaritmică, corespunzătoare relaţiei (46). Valoarea constantei b este tot $2 \cdot \frac{2{,}3RT}{F}$, ca şi în cazul hidrogenului.

În alte cazuri însă, variaţia liniară a supratensiunii în funcţie de logaritmul densităţii de curent, de obicei, nu se menţine într-un interval larg. Adeseori, se observă unele porţiuni cu înclinări diferite, uneori distincte, alteori trecînd continuu una în alta.

Fenomenele de polarizare la degajarea oxigenului depind în mare măsură de pregătirea anterioară a electrodului, în special de durata polarizării catodice sau anodice. Toate aceste fenomene arată că degajarea oxigenului nu se face pe o suprafaţă curată a metalului, ci pe o suprafaţă acoperită, mai mult sau mai puţin, de un strat de oxid. Aproape în toate teoriile, procesul de descărcare a oxigenului este pus în legătură cu formarea intermediară a oxizilor superiori ai metalului care serveşte drept electrod. Conform acestei concepţii, în procesul de descărcare a oxigenului trebuie să se deosebească două stadii distincte:

stadiul descărcării ionului OH^- cu formarea oxidului superior și stadiul scindării oxidului superior al metalului cu formarea oxidului inferior și a oxigenului molecular. Oxizii superiori menționați pot fi atît compuși propriu-ziși, cu compoziție bine determinată, cît și straturi adsorbite de oxigen, cu grade diferite de saturare ale suprafeței electrodului.

Inițial, supratensiunea oxigenului a fost pusă pe seama caracterului lent al stadiului de scindare a oxizilor superiori, care ar decurge cu o viteză finită. În ultimul timp, o atenție tot mai mare se dă însă stadiului întîi de descărcare a ionilor OH^- și de formare a oxizilor superiori. Probabil că vitezele diferitelor stadii se schimbă în funcție de potențialul electrodului și de condițiile experimentale, și nu este posibil să se dea o schemă cinetică unică pentru procesul de descărcare a oxigenului. Se pare că la densități mici de curent și la potențiale nu prea pozitive, stadiul lent, care determină viteza întregului proces, este scindarea oxizilor superiori, iar la densități mari de curent și potențiale pozitive, descărcarea ionilor OH^-.

CAPITOLUL XIII

ANALIZA POLAROGRAFICĂ

Dacă o soluție de electrolit se supune la electroliză într-o celulă formată dintr-un electrod picător de mercur și dintr-un al doilea electrod nepolarizabil, din curba curent-tensiune rezultată se poate determina natura și concentrația substanței sau a substanțelor reductibile sau oxidabile pe electrodul picător. Acesta este principiul analizei polarografice, descoperit în anul 1922 de profesorul ceh Heyrovski, și care a cucerit un loc important printre metodele fizico-chimice de analiză. În anul 1925 Heyrovski și Sikata realizează un aparat, numit *polarograf*, cu ajutorul căruia se pot obține automat și înregistra fotografic curbe de curent-tensiune (*I—E*). Curbele astfel obținute se numesc *polarograme*.

Principiul metodei. Se electrolizează cu o tensiune crescîndă o soluție care conține, de exemplu, o substanță reductibilă. Intensitatea curentului variază în funcție de potențialul catodului, după o curbă asemănătoare cu cea reprezentată în fig. 117. Intensitatea curentului crește întîi, rămînînd totuși foarte mică (curentul rezidual, porțiunea *AB)*; în punctul *B*, la potențialul E_1, începe electroliza propriu-zisă, reacțiile de reducere și oxidare avînd loc la cei doi electrozi. Mai departe intensitatea curentului crește foarte repede cu creșterea potențialului (porțiunea *BD*). O dată cu creșterea intensității curentului, un număr din ce în ce mai mare de ioni se reduc în unitatea de timp. Ionii care se descarcă, din vecinătatea catodului, sînt înlocuiți datorită următoarelor două fenomene: difuziunea și migrarea sub influența cîmpului electric existent în soluție.

Se poate face neglijabil efectul migrării, adăugînd soluției un mare exces de electrolit indiferent, care să nu se reducă sau să se oxideze în condițiile electrolizei, numit *soluție de bază*. Concentrația soluției de bază este aproximativ de 50 ori mai mare decît a ionului de dozat. Curentul fiind transportat de toți ionii prezenți în soluție, fracțiunea de curent transportată de ionii studiați, și deci și migrarea acestor ioni, devine neglijabilă. În acest caz, practic, numai difuziunea este aceea care aduce noi ioni reductibili în vecinătatea catodului.

Din momentul în care tensiunea aplicată este suficient de mare pentru ca toți ionii care vin prin difuziune să se reducă la catod, intensitatea curentului rămîne constantă, indiferent de tensiunea aplicată (porțiunea *DF*). Acesta este *curentul limită* sau, în cazul unui exces de electrolit indiferent, *curent de difuziune;* el depinde de caracteristicile geometrice ale electrodului, de factorii care determină viteza

de difuziune a ionului (temperatura, natura soluției etc.) și de concentrația ionului. Pentru condiții optime de lucru, ceilalți factori rămînînd constanți, curentul de difuziune este proporțional cu concentrația substanței care se reduce și poate deci servi la determinarea cantitativă a acesteia.

În afară de aceasta, caracterul ionului care reacționează se poate determina din aceeași curbă de curent-tensiune. Potențialul E_1 la care

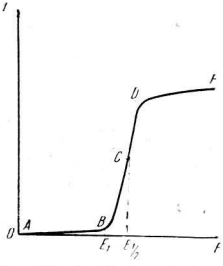


Fig. 117. Curbă de polarizare tipică.

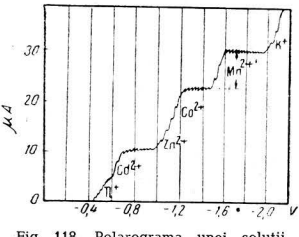


Fig. 118. Polarograma unei soluții conținînd diferiți ioni la concentrație de aproximativ 0,001 n, în soluție de KCl 0,1 n.

începe electroliza depinde în același timp de caracterul și concentrația ionului. S-a putut însă demonstra teoretic și verifica practic că potențialul $E_{1/2}$, corespunzînd punctului C situat la mijlocul segmentului înclinat BD, nu depinde decît de caracterul ionului care se reduce. Prin urmare, *potențialul de semiundă sau semipalier* caracterizează natura ionului de dozat, servind la analiza lui calitativă. Dacă în soluție sînt mai mulți ioni reductibili, în primul rînd se va descărca ionul cu potențialul de descărcare mai puțin negativ, iar apoi ceilalți, în ordinea potențialelor de descărcare, și se obține astfel o curbă curent-tensiune în formă de trepte, fiecare ion fiind caracterizat de o *treaptă, undă sau palier* (fig. 118).

Avantajele acestei metode sînt: evitarea separărilor diverselor elemente în timpul analizei; obținerea simultană a rezultatelor calitative și cantitative; o foarte scurtă durată a analizei; analiza microchimică a substanțelor, putînd fi identificate substanțe cu o concentrație de 10^{-5}, iar în cazuri speciale 10^{-6} val/l; un foarte mic consum de reactiv și utilizarea unor cantități foarte mici de substanță. Precizia de $\pm 2\%$ la concentrații de $10^{-2} - 10^{-4}$ val/l și $\pm 5\%$ la concentrații de 10^{-5} val/l este satisfăcătoare și comparabilă cu precizia celorlalte metode microchimice.

Aparatura. Montajul clasic pentru obținerea curbelor de curent-tensiune este reprezentat în fig. 119. Vasul de electroliză E conține soluția de studiat. Aerul din soluție se poate îndepărta prin barbotare

cu hidrogen prin tubul *T*. Mercurul din vasul *V* ajunge în soluție prin capilara *C* cu un diametru interior de 0,03—0,1 mm, cu o viteză de 20—30 picături/min. Picăturile ce se formează la capătul capilarei constituie catodul, a cărui suprafață se reînnoiește mereu. Stratul de mercur *A* de pe fund formează anodul. Contactul cu acesta se face prin firul de platină sudat în peretele vasului. Anodul *A* și catodul *C* sînt legați la bateria *B* (2 sau 4 V). Tensiunea se poate varia cu ajutorul punții potențiometrice *HJK*. Intensitatea se măsoară cu galvanometrul *G*, a cărui sensibilitate se reglează cu șuntul *Ș*.

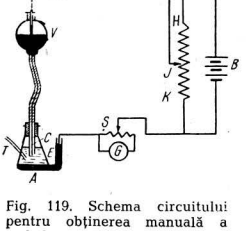


Fig. 119. Schema circuitului pentru obținerea manuală a curbelor intensitate-tensiune cu ajutorul electrodului picător de mercur:
E — vas de electroliză; *A* — anod; *V* — vas cu mercur; *C* — capilară; *B* — baterie; *G* — galvanometru; *Ș* — șunt; *HJK* — punte potențiometrică; *T* — tub.

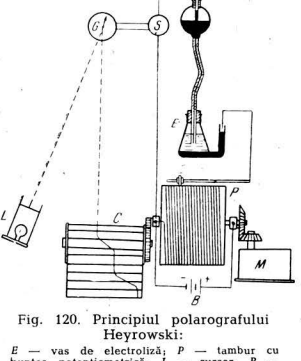


Fig. 120. Principiul polarografului Heyrowski:
E — vas de electroliză; *P* — tambur cu puntea potențiometrică; *I* — cursor; *B* — baterie (2—4 V); *M* — motor electric; *L* — lampă; *G* — galvanometru; *C* — cilindru cu hîrtie fotografică; *Ș* — șunt.

Deoarece anodul are o suprafață mare, iar curentul este de obicei mic, de ordinul 10^{-6} A, se poate neglija polarizarea acestui electrod, deoarece el funcționează de obicei ca un electrod de tipul al doilea, greu polarizabil. De exemplu, dacă electrolitul indiferent este o clorură alcalină, anodul funcționează ca un electrod de calomel, cu un potențial constant și definit de concentrația clorurii alcaline. În cazul cînd electrolitul indiferent nu permite acest lucru, se poate folosi un anod separat, practic nepolarizabil, de exemplu un electrod mare de calomel. Potențialul acestuia este constant și cunoscut, și ușurează calculul potențialului catodic.

Dacă potențialul anodului, constant, este măsurat față de un electrod de comparație, atunci potențialul catodului poate fi determinat din tensiunea celulei. Aceasta cuprinde și căderea de potențial *IR*, care în general este neglijabilă.

Deplasînd cursorul *J* din puntea potențiometrică de la *K* la *H*, se aplică o tensiune crescîndă la celula de electroliză. Trecînd tensiunile aplicate pe abscisă, iar intensitățile respective indicate de galvanome-

trul *G* pe ordonată, se obțin curbe curent-tensiune; curba se poate obține automat, cu ajutorul *polarografului*. În fig. 120 este reprezentată schema unui polarograf, care este format dintr-un vas de electroliză *E* și puntea potențiometrică *P*, constînd dintr-un tambur confecționat din material izolant pe care sînt înfășurate 19 spire dintr-o sîrmă cu rezistență mică (aproximativ 15Ω), calibrată, cu ajutorul căreia se poate aplica o tensiune variabilă la celula de electroliză prin intermediul unui cursor mobil *I*. Curentul pentru punte este furnizat de bateria *B*, și căderea totală de potențial pe cele 19 spire se poate aduce la valoarea dorită (de obicei 1,9 sau 3,8 V) cu ajutorul unei rezistențe variabile legate în serie. Căderea totală de potențial pe tambur este indicată de un voltmetru, montat permanent în aparat. Pentru a realiza o valoare mai precisă a căderii de potențial pe punte, montajul permite introducerea în circuit a unui element etalon de cadmiu, cu ajutorul căruia se poate echilibra puntea, galvanometrul polarografului servind drept instrument de zero. Fiecărei rotiri complete a tamburului îi corespunde o creștere de tensiune cunoscută (100 sau 200 mV). Tamburul este acționat de un mic motor electric, *M*, cu turație reglabilă, prin intermediul unui sistem de angrenare care permite deconectarea tamburului sau inversarea direcției de rotire.

Cilindrul *C*, pe care se înfășoară hîrtia fotografică, este închis într-o cutie prevăzută cu o fantă paralelă cu axa cilindrului și conectat de tambur, astfel încît se rotește simultan cu acesta. Sistemul de angrenare este astfel construit, încît la o rotație completă a cilindrului, cursorul *I* parcurge cele 19 spire. Lampa *L* proiectează printr-o fantă îngustă un spot luminos pe oglinda galvanometrului *G*, de unde se reflectă pe hîrtia fotografică. Galvanometrul este prevăzut cu un șunt *Ș*, pentru reglarea sensibilității. La trecerea curentului prin galvanometru, spotul luminos descrie pe hîrtia fotografică imobilă o linie subțire, paralelă cu axa cilindrului. La fiecare spirală completă (100 sau 200 mV) se aprinde automat o lampă auxiliară, iluminînd complet fanta. Aceste linii de pe hîrtia fotografică arată mărimea f.e.m. aplicate.

Soluția se introduce în vasul de electroliză *E*, cursorul *I* al tamburului potențiometric se fixează la începutul primei spire și se pornește motorul. Prin rotirea tamburului, cursorul *I* alunecă pe sîrma de rezistență, aplicînd în vasul de electroliză o tensiune uniform crescătoare. Atît timp cît tensiunea aplicată este mai mică decît tensiunea de descompunere a soluției curentul care trece prin celulă este mic (curentul rezidual) și spotul oglinzii galvanometrului rămîne practic staționar, descriind o linie de-a lungul circumferinței hîrtiei fotografice care se rotește încet. Dacă tensiunea de descompunere este atinsă și depășită, prin vasul de electroliză trece un curent care deviază oglinda galvanometrului, iar spotul de lumină descrie curba de polarizare (treapta polarografică), atingînd apoi o deviere constantă, corespunzătoare curentului de difuziune.

Polarograful scurtează timpul de trasare al curbei la maximum 10 min și permite detectarea treptelor foarte mici, care nu pot fi observate cu aparatele obișnuite neautomate.

Curentul rezidual. Dacă se trasează curba curent-tensiune pentru o soluție care nu conține substanțe reductibile sau oxidabile la electrod, în general se observă trecerea unui curent slab, curentul rezidual. În cazul electrodului picător de mercur, acest curent rezidual se numește *curent de încărcare* sau *curent de condensator*. Existența acestui curent, independent de reacțiile la electrod, este legată de creșterea picăturii și de prezența unui strat dublu electric la limita dintre picătură și soluție. Pentru ca la creșterea picăturii densitatea de sarcină în stratul dublu electric mercur-soluție să rămînă constantă, trebuie să aibă loc continuu o deplasare de electroni în, sau din, rezervorul de mercur în circuitul exterior, după cum suprafața mercurului este partea negativă sau pozitivă a stratului dublu electric.

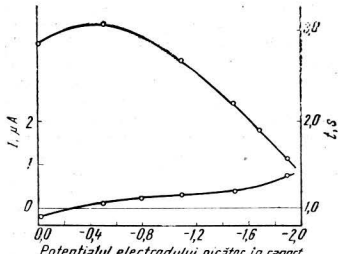


Fig. 121. Curba electrocapilară a mercurului și a curentului de încărcare.

La valoarea *potențialului sarcinii nule*, mercurul nu este încărcat și, prin urmare, curentul de încărcare este zero. La acest potențial, egal cu — 0,52 V față de electrodul saturat de calomel, tensiunea superficială (limitrofă) a suprafeței de separație mercur-soluție este maximă. Dacă mercurul are un exces de sarcini pozitive sau negative, lucrul necesar măririi suprafeței de separație mercur-soluție scade din cauza repulsiei electrostatice dintre sarcini, și prin urmare și tensiunea superficială scade. Dacă mercurul curge prin capilară la o presiune constantă, timpul de picurare t (timpul necesar formării unei singure picături) este în primă aproximație direct proporțional cu tensiunea superficială. Curba care redă dependența tensiunii superficiale de potențial se numește *curbă electrocapilară*.

Anumiți ioni sau molecule neutre coboară tensiunea superficială și prin urmare deplasează maximul curbei spre valori mai pozitive sau mai negative. În fig. 121 este reprezentată curba electrocapilară a mercurului, precum și a curentului de încărcare observat într-o soluție 0,1 n de clorură de potasiu din care s-a îndepărtat oxigenul prin barbotare cu hidrogen.

Curentul de difuziune. Relația lui Ilkovič. La deducerea relației curentului limită de difuziune:

$$I_d = \frac{zFDS}{\delta} c \qquad (1)$$

valabilă în cazul unui electrod solid staționar, s-a presupus că suprafața S este constantă. În cazul electrodului picător de mercur relația

va fi mult mai complexă. Picătura de mercur crește continuu și prin urmare expresia curentului de difuziune va fi legată de condițiile de formare a picăturii. Pe baza teoriei difuziunii, Ilkovič (1934) a dedus următoarea relație a curentului de difuziune pentru electrodul picător de mercur:

$$I_t = 706\, zD^{1/2} \cdot c \cdot m^{2/3} t^{1/6} [\mu A], \qquad (2)$$

în care I_t reprezintă intensitatea curentului, în μA, într-un anumit moment dat t al perioadei de formare a picăturii de mercur. În aceeași relație z reprezintă valența ionului care se descarcă; D — coeficientul de difuziune, în $cm^2 \cdot s^{-1}$; c — concentrația, în mmol/l; m — masa de mercur care curge din capilară într-o secundă, în mg; t — timpul din momentul începerii formării picăturii, în s; 706 — o reunire de constante numerice.

Relația de mai sus arată că intensitatea curentului crește o dată cu $t^{1/6}$ în decursul formării picăturii, și prin urmare curba curent-timp pentru o singură picătură trebuie să aibă forma unei parabole. Fig. 122 reprezintă curba teoretică curent-timp, pentru o singură picătură, calculată din relația (2), presupunînd că

$D = 1 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$; $c =$ =1 mmol/l;
$m = 1$ mg $\cdot s^{-1}$, iar $z = 1$.

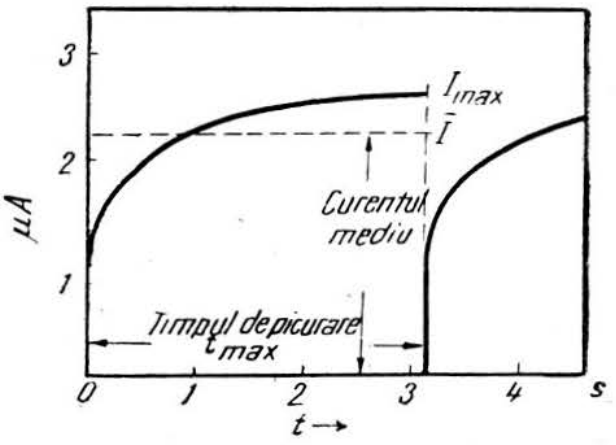


Fig. 122. Curba teoretică curent-timp conform relației lui Ilkovič, în timpul formării unei singure picături.

Suprafața cuprinsă între curbă și abscisă reprezintă cantitatea de electricitate exprimată în microcoulombi, legată de fiecare picătură.

În cazul difuziunii pe un electrod staționar, curentul descrește cu timpul după aplicarea f.e.m., deoarece cu timpul scade și gradientul de concentrație pe suprafața electrodului. În cazul electrodului picător de mercur, scăderea gradientului de concentrație este mai mult decît compensată de creșterea suprafeței electrodului. Scăderea intensității curentului, din cauza scăderii gradientului de concentrație pe suprafața picăturii, este invers proporțională cu $t^{1/2}$ sau $t^{3/6}$, iar creșterea curentului datorită creșterii suprafeței picăturii este proporțională cu $t^{2/3}$ sau $t^{4/6}$. Din suprapunerea celor două efecte rezultă o creștere a intensității cu timpul, și anume proporțională cu $t^{1/6}$.

Curentul mediu al picăturii este definit ca un curent ipotetic constant, care curgînd în timpul de formare a unei picături, ar transporta aceeași cantitate de electricitate ca și în cazul real. Matematic, acest curent mediu este definit prin relația

$$\bar{I} = \frac{1}{t_{max}} \int_0^{t_{max}} I_t dt, \qquad (3)$$

în care t_{max} este timpul de formare a picăturii. Înlocuind în ecuația (3) valoarea lui I_t din relația (2), după integrare se obține

$$\bar{I} = 605\, zD^{1/2} cm^{2/3} t_{max}^{1/6},$$

în care t_{max} este timpul de formare a unei picături, respectiv timpul între două picături consecutive.

Din relația (2) reiese, de asemenea, că valoarea *curentului maxim*, în momentul desprinderii picăturii, este dată de relația

$$I_{max} = 706\, zD^{1/2} cm^{2/3} t_{max}^{1/6}.$$

Prin urmare, atît curentul maxim I_{max} cît și curentul mediu $\bar{I}$ sînt proporționali cu concentrația substanței active din interiorul soluției. Din cauza inerției galvanometrului este imposibil de a măsura precis curentul maxim în momentul desprinderii picăturii. De aceea, în practica polarografiei se întrebuințează galvanometre cu perioadă lungă (20—40 s), la care oscilațiile, de obicei, reprezintă numai cîteva procente din valoarea medie. La un astfel de galvanometru media oscilațiilor este foarte apropiată de curentul mediu real, și prin urmare relația lui Ilkovič pentru curentul limită

$$I_d = 605\, zD^{1/2} cm^{2/3} t^{1/6} \qquad (4)$$

se poate folosi cu succes. Curentul de difuziune pe electrodul picător de mercur este perfect reproductibil și relația lui Ilkovič a fost verificată de nenumărați autori.

Mărimile care apar în relația lui Ilkovič se pot împărți în două grupe; mărimea $zcD^{1/2}$, care este determinată de proprietățile soluției, și mărimea $m^{2/3}t^{1/6}$, care este determinată de caracteristicile capilarei. A doua mărime are o importanță deosebită, deoarece permite compararea curenților de difuziune măsurați cu capilare diferite. Pentru aceasta este suficient să se determine cantitatea de mercur care curge prin capilară într-o secundă și timpul de picurare în domeniul curentului de difuziune. S-a putut arăta experimental că într-adevăr există proporționalitate între factorul $m^{2/3}t^{1/6}$ pentru diferite capilare și curentul de difuziune, dacă timpul de picurare este mai mare decît 3 s. Pe de altă parte, timpul de picurare nu poate fi mai mare decît 6 s, deoarece în acest caz oscilațiile galvanometrului devin prea mari. Timpul de picurare optim este cuprins între 3 și 6 s.

O altă aplicație a mărimii $m^{2/3}t^{1/6}$ este compararea curenților de difuziune obținuți cu aceeași capilară, însă în domenii de potențial diferite ale curbei curent-tensiune. S-a menționat că tensiunea superficială mercur-soluție este funcție de potențial și deci timpul de picurare va avea aceeași comportare, conform curbei electrocapilare. Deoarece cantitatea de mercur care curge prin capilară într-o secundă este practic independentă de potențialul electrodului, dacă nivelul mercurului este menținut constant, urmează că factorul $m^{2/3}t^{1/6}$ trebuie să treacă printr-o valoare maximă în jurul maximului curbei electrocapilare, apoi să descrească cînd potențialul electrodului devine și mai

negativ. Acest lucru rezultă din tabela 59, în care sînt date valorile produsului $m^{2/3}t^{1/6}$ și timpurile de picurare. Din ultima coloană se vede că mărimea $m^{2/3}t^{1/6}$ este practic constantă în domeniul de potențial de la 0 pînă la — 0,8 V (față de electrodul saturat de calomel), însă este mai mică cu 10% la — 1,9 V. De acest lucru trebuie să se țină seamă la determinările cantitative absolute.

Prima mărime din relația lui Ilkovič, $zD^{1/2}c$ depinde de proprietățile soluției. Pentru o substanță dată și folosind aceeași capilară, ecuația (2) ia forma

$$I_d = Kc, \qquad (5)$$

cu alte cuvinte curentul de difuziune este proporțional cu concentrația substanței care reacționează. Această proporționalitate există numai dacă curentul de difuziune a fost corectat pentru curentul de încărcare.

Pentru a calcula curentul de difuziune după relația lui Ilkovič, trebuie să se cunoască coeficientul de difuziune D al substanței care reacționează la electrod. Pentru un ion simplu (hidratat) în soluție diluată și într-o soluție de bază 0,1 n, coeficientul de difuziune se poate calcula în primă aproximație cu relația

Tabela 59

Relația între potențialul electrodului picător de mercur și produsul $m^{2/3}\,t^{1/6}$

Potențialul electrodului picător de mercur în raport cu electrodul saturat de calomel V	I μA	m mg·s^{-1}	t s	$m^{2/3}\,t^{1/6}$
0,0	—0,18	2,651	2,75	2,27
—0,5	+0,10	2,621	3,08	2,29
—0,8	0,21	2,626	2,83	2,28
—1,1	0,29	2 625	2,65	2,24
—1,5	0,38	2,672	2,18	2,13
—1,9	0,70	2,681	1,56	2,08

$$D_i = \frac{RT\Lambda_i^\circ}{z_i F^2} \qquad (6)$$

în care Λ_i° este conductivitatea echivalentă ionică la diluție infinită, iar z_i — valența ionului. Pentru 25°C, relația (6) ia forma

$$D_i = 2{,}67 \cdot 10^{-7} \frac{\Lambda_i^\circ}{z_i} \text{ [cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}. \qquad (7)$$

Trebuie observat că atunci cînd un ion simplu trece într-un ion complex, în general și coeficientul lui de difuziune se modifică.

Influența temperaturii asupra curentului de difuziune se manifestă prin faptul că, pe de o parte, conductivitatea echivalentă crește la majoritatea ionilor cu 2—2,5% pe grad, iar pe de altă parte, viscozitatea mercurului scade și, prin urmare, crește cantitatea de mercur care curge prin capilară într-o secundă. Se poate spune că la majoritatea ionilor metalici curentul de difuziune crește cu 2% pentru creșterea temperaturii cu un grad. De aceea, pentru a putea determina curentul de difuziune cu o precizie de $\pm$ 1%, temperatura trebuie menținută constantă cu $\pm$ 0,5°C.

Determinarea cantitativă. Din relaţia (4) se poate scoate valoarea concentraţiei:

$$c = \frac{I_d}{605\, z D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}}. \qquad (8)$$

Pentru determinarea precisă a valorii I_d trebuie să se determine separat şi curentul de încărcare, în condiţii identice în care s-a înregistrat şi polarograma substanţei de dozat. Înălţimea treptei se măsoară între

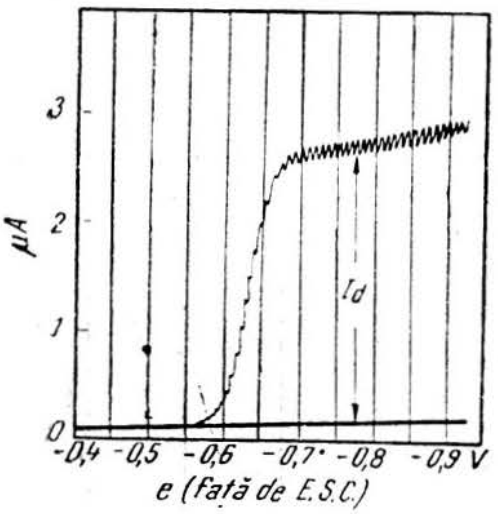


Fig. 123. Metoda exactă de măsurare a curentului de difuziune I_d.
[Potenţialul de electrod e este dat în raport cu electrodul saturat de calomel (E.S.C.)]

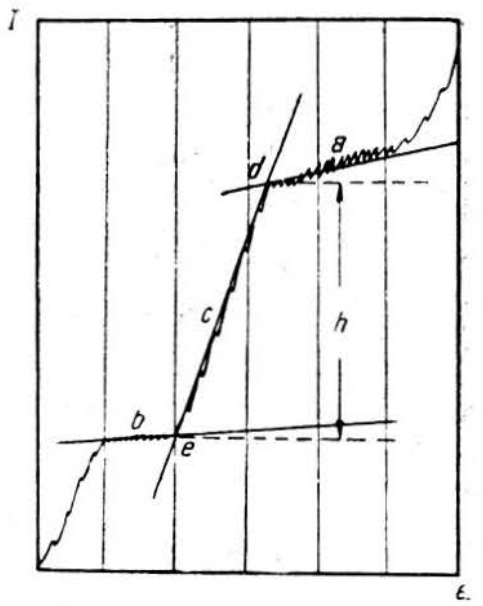


Fig. 124. Determinarea grafică a curentului de difuziune.

curentul de încărcare şi curentul de difuziune aparent (fig. 123). Deoarece însă coeficienţii de difuziune, în condiţiile metodei polarografice, nu au fost determinaţi decît pentru un număr mic de ioni, această metodă de polarografiere prin calcul are o valabilitate limitată. De multe ori şi, în special, cînd sînt mai multe trepte, înălţimea acestora se determină în modul următor: prin mijlocul oscilaţiilor de la partea superioară *a* şi de la partea inferioară *b* a curbei polarografice (fig. 124) se trasează două drepte; prin partea ascendentă *c* a curbei se trasează de asemenea o dreaptă. Prin punctele de intersecţie *d* şi *e* se trasează două drepte paralele cu abscisa. Înălţimea treptei se consideră distanţa între cele două drepte.

În afară de calculul direct, pentru obţinerea rezultatelor cantitative se folosesc următoarele metode:

1) metoda comparaţiei; 2) metoda adaosului şi 3) metoda curbelor de etalonare.

La *metoda comparaţiei* se polarografiază separat un volum anumit din soluţia de analizat şi acelaşi volum de soluţie etalon, ambele so-

luţii fiind aduse la acelaşi volum cu aceeaşi soluţie de bază aleasă. În acest caz fiind valabilă relaţia lui Ilkovič, se poate scrie

$$\frac{c_x}{c_{et}} = \frac{h_x}{h_{et}}$$

de unde

$$c_x = \frac{h_x}{h_{et}} \cdot c_{et}, \tag{9}$$

în care c_x şi c_{et} reprezintă concentraţia soluţiei de analizat, respectiv a soluţiei etalon, iar h_x şi h_{et} — înălţimile treptelor respective.

La *metoda adaosurilor* se polarografiază în primul rînd soluţia de analizat. Se adaugă apoi un volum cunoscut dintr-o soluţie etalon şi se polarografiază din nou. Din creşterea curentului de difuziune, datorită adaosului cunoscut, se poate calcula uşor concentraţia iniţială cu relaţia

$$c_x = \frac{V_{et} c_{et} h_x}{h_{tot}(V_x + V_{et}) - V_x h_x}, \tag{10}$$

în care V_x şi V_{et} reprezintă volumul soluţiei de analizat, respectiv al soluţiei etalon adăugate; c_x şi c_{et} — concentraţiile respective, iar h_x şi h_{tot} înălţimea treptei la concentraţia necunoscută, respectiv înălţimea treptei după adăugarea soluţiei etalon.

Metodele anterioare au presupus că relaţia lui Ilkovič este riguros valabilă, ceea ce nu este totdeauna în concordanţă cu realitatea. În acest caz, metoda cea mai adecvată este *metoda curbelor de etalonare*. Aceste curbe se obţin polarografiind în condiţii identice diferite volume ale soluţiilor etalon, care se deosebesc între ele prin concentra-

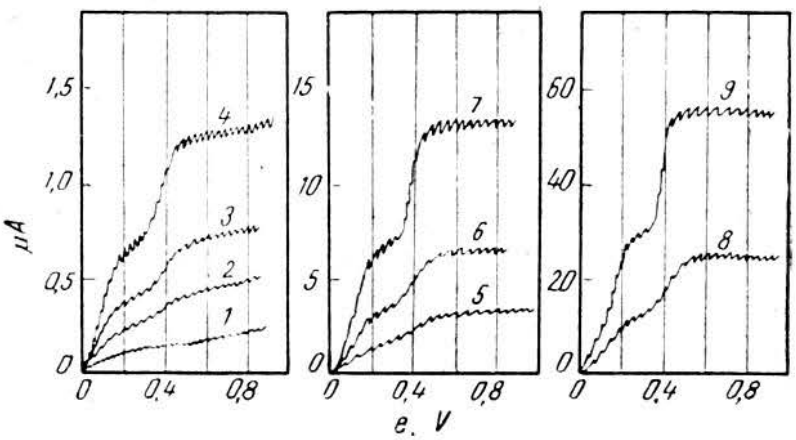


Fig. 125. Polarogramele de etalonare pentru cupru în soluţie NH_4Cl 2n, NH_4OH 2n, 0,01% tiloză, la 25°C.

Concentraţiile cuprului sînt: *1* — zero; *2* — 0,0393; *3* — 0,0780; *4* — 0,1585; *5* — 0,489; *6* — 0,990; *7* — 1,97; *8* — 3,83; *9* — 8,43 mmol/l.

ţia substanţei, însă au aceeaşi compoziţie şi aceeaşi concentraţie a soluţiei de bază. Rezultatele determinărilor se înregistrează pe o diagramă, şi anume intensităţile curenţilor de difuziune, corectate, pe ordonată, iar concentraţiile, pe abscisă. Fig. 125 reprezintă o serie de

polarograme de etalonare pentru cupru în mediu amoniacal, curba *1* reprezentînd curentul de încărcare al soluției de bază. Fig. 126 reprezintă curba de etalonare obținută cu valorile din fig. 125.

Aplicațiile polarografiei; trepte catodice și trepte anodice. Un număr considerabil de substanțe organice și anorganice se pot reduce și un număr mai restrîns se pot oxida, pe electrodul picător de mercur, dînd trepte polarografice caracteristice. Se menționează aici numai cîteva cazuri tipice, pentru detalii urmînd să se folosească literatura de specialitate.

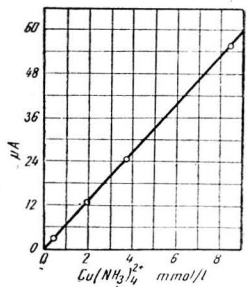


Fig. 126. Curbă de etalonare pentru cupru în mediu amoniacal.

Trepte catodice. 1. *Cationi anorganici.* Un mare număr de ioni metalici, fie sub formă de ioni simpli (hidratați), fie sub formă de complecși, se reduc pe electrodul picător de mercur sub formă de amalgame diluate. Chiar și metalele alcaline dau trepte la potențiale foarte negative. Pentru a obține în acest caz adevărați curenți de difuziune, este necesar să se întrebuințeze pentru soluția de bază săruri de tetraalchil-amoniu, în special hidroxid sau halogenură de tetrametil-amoniu sau tetraetil-amoniu. Acestea au potențiale de reducere mai negative decît ionii de hidrogen pe mercur.

Atunci cînd într-un amestec treptele ionilor simpli se suprapun datorită potențialelor de reducere foarte apropiate, se recurge la formarea de complecși.

2. *Anioni anorganici.* Anumiți anioni ai acizilor oxigenați, de exemplu iodații, bromații, nitriții, telurițiii și seleniții, se reduc pe electrodul picător de mercur. Poziția treptei este puternic influențată de *p*H, deoarece în reacția de electrod se consumă ioni de hidrogen. Aceste reacții sînt de fapt ireversibile, însă în soluții bine tamponate curenții de difuziune sînt perfect reproductibili și proporționali cu concentrația ionului care se reduce.

3. *Molecule neutre.* Oxigenul dizolvat în soluția respectivă este redus pe electrodul picător de mercur. Acest fapt are importanță la determinarea oxigenului în gaze, în izvoarele de ape naturale sau la studii biologice. Mai are importanță prin faptul că oxigenul din aer interferează în lucrările polarografice și trebuie îndepărtat prin barbotare cu hidrogen, azot sau bioxid de carbon. De asemenea, se reduc pe electrodul picător de mercur bioxidul de sulf, oxidul de azot, apa oxigenată etc.

4. *Combinații organice.* Un mare număr de combinații organice se reduc pe electrodul picător de mercur dînd trepte bine definite. Dintre acestea se amintesc aldehidele, cetonele, chinonele, nitro-derivații,

azo- și diazo-derivații, precum și combinațiile nesaturate cu dublă legătură conjugată.

Trepte anodice. Cu electrodul picător de mercur se pot obține două tipuri de trepte anodice. În primul rînd sînt reacțiile de oxidare propriu-zise, de exemplu oxidarea hidrochinonei la chinonă; utilizarea electrodului picător de mercur la oxidări anodice este limitată, deoarece la potențiale prea pozitive mercurul începe să se dizolve. În soluție de azotat de potasiu dizolvarea mercurului începe la +0,35 V față de electrodul saturat de calomel.

Al doilea tip de trepte anodice se obțin prin depolarizarea electrodului picător de mercur, prin formare de săruri greu solubile sau complexe de mercur. La aceste oxidări electrodul picător funcționează în primul rînd ca un electrod Hg/Hg_2^{2+}; concentrația ionilor mercuroși la suprafața electrodului este determinată, pentru potențialul aplicat, de relația lui Nernst:

$$e = e^{\circ}_{Hg,Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln c^{\circ}_{Hg_2^{2+}} \qquad (11)$$

unde $c^{\circ}_{Hg_2^{2+}}$ este concentrația ionilor mercuroși din imediata vecinătate a electrodului picător de mercur. În absența unui depolarizant, ionii mercuroși difuzează în interiorul soluției, însă curentul rezidual este suficient de mare pentru a menține concentrația ionilor mercuroși la valoarea cerută de ecuația (11). Să considerăm acum o concentrație mică, de exemplu 0,001 m, de ioni de clor. Dacă concentrația ionilor mercuroși, la potențialul dat, depășește produsul de solubilitate al clorurii mercuroase, va precipita clorură mercuroasă și prin celulă va trebui să treacă un curent mai intens, pentru a menține concentrația ionilor mercuroși din imediata vecinătate a electrodului picător de mercur la valoarea cerută de relația (11). Concentrația ionilor de clor scade în imediata vecinătate a electrodului picător de mercur, datorită precipitării sub formă de clorură mercuroasă. Dacă apoi potențialul electrodului picător de mercur devine și mai pozitiv și, prin urmare, concentrația ionilor mercuroși crește, la un moment dat concentrația ionilor de clor din imediata vecinătate a electrodului devine zero. Mai departe, intensitatea curentului va fi determinată de viteza de difuziune a ionilor de clor din interiorul soluției spre electrod; curentul care trece prin celulă va fi deci un curent de difuziune proporțional cu concentrația ionilor de clor din interiorul soluției.

Pe această cale se pot doza clorurile, bromurile, iodurile, sulfații, tiosulfații, sulfurile, cianurile, ionul hidroxil, tiocianații, precum și molecule organice conținînd grupa sulfhidril.

Treptele catalitice ale hidrogenului. Anumite substanțe catalizează descărcarea ionilor de hidrogen pe electrodul picător de mercur, coborînd supratensiunea hidrogenului. Aceste substanțe determină apariția unei *trepte catalitice* la un potențial mult mai pozitiv decît potențialul obișnuit de descărcare a hidrogenului pe electrodul picător de mercur. Astfel de substanțe sînt platina, ruteniul, ionii de perrenați, diferiți derivați ai chinolinei. Diferite substanțe organice,

cum sînt anumite proteine, cistina, cisteina, determină o treaptă catalitică în prezența a mici cantități de cobalt sau nichel în soluție de bază tampon amoniac-clorură de amoniu. Acestea din urmă au o deosebită importanță din punct de vedere biologic.

Trepte polarografice. Potențialul jumătății de treaptă. Partea ascendentă din curba curent-tensiune formează *treapta, palierul sau unda polarografică.*

Să considerăm cazul cînd la electrodul picător de mercur are loc procesul de reducere

$$Ox + z\varepsilon \rightarrow Red$$

Dacă procesul este reversibil, potențialul într-un anumit punct al treptei este redat aproximativ (deoarece se folosesc concentrații în locul activităților) de relația

$$e = e^{\circ}_{Ox,Red} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c^{\circ}_{Ox}}{c^{\circ}_{Red}}, \tag{12}$$

în care c°_{Ox} și c°_{Red} reprezintă concentrația oxidantului, respectiv a reducătorului, pe suprafața electrodului picător de mercur. Curentul într-un anumit punct al treptei este determinat de viteza de difuziune a oxidantului spre electrod și, prin urmare, este proporțional cu diferența dintre concentrațiile din interiorul soluției și din imediata vecinătate a electrodului:

$$I = K(c_{Ox} - c^{\circ}_{Ox}), \tag{13}$$

în care c_{Ox} este concentrația oxidantului din interiorul soluției. În domeniul curentului de difuziune, c°_{Ox} este neglijabil, practic egal cu zero față de c_{Ox}, și deci se poate scrie

$$I_d = Kc_{Ox}. \tag{14}$$

Din ecuațiile (13) și (14) se obține

$$c^{\circ}_{Ox} = \frac{I_d - I}{K}. \tag{15}$$

Dacă se consideră că forma redusă nu se găsea inițial în soluție, concentrația ei este proporțională cu intensitatea curentului în punctul respectiv al treptei, adică

$$c^{\circ}_{Red} = K'I. \tag{16}$$

Din ecuațiile (12), (15) și (16) se obține

$$e = e^{\circ}_{Ox,Red} - \frac{RT}{zF} \ln K'' + \frac{RT}{zF} \ln \frac{I_d - I}{I}. \tag{17}$$

După cum se vede din relația (17), pentru $I = {}^1/_2 I_d$, ultimul termen din această relație se anulează. Potențialul în acest punct se numește *po-*

tenţialul jumătăţii de treaptă sau potenţial de semipalier (semiundă) şi se notează cu $e_{1/2}$. Din relaţia (17) se vede că el este independent de concentraţia oxidantului în soluţie. Deoarece în majoritatea cazurilor potenţialul jumătăţii de treaptă este independent de concentraţie, spre deosebire de potenţialul de descărcare, el este cel mai potrivit reper pe treapta polarografică pentru identificarea unei substanţe necunoscute care dă o treaptă polarografică.

Maxime polarografice. Curbele polarografice obţinute cu electrodul picător de mercur sînt adeseori deformate de apariţia aşa-numitelor *maxime polarografice*. În locul curbei polarografice normale, care are forma de treaptă, se obţine o curbă cu un maxim, din cauză că într-un interval oarecare de tensiune apare un curent care depăşeşte cu mult curentul de difuziune (fig. 127). La o ridicare mai mare a potenţialului curentul scade, ajungînd uneori la valoarea curentului de difuziune. Adeseori însă, această trecere se face treptat, astfel încît determinarea înălţimii treptei devine imposibilă.

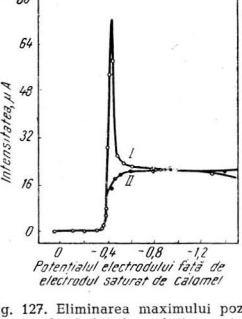


Fig. 127. Eliminarea maximului pozitiv al plumbului în soluţie neutră, cu roşu-metil:
I — 50 ml soluţie $Pb(NO_3)_2$ 2,3 • 10^{-4} n în soluţie KCl 0,1 n; *II* — aceeaşi soluţie după ce s-a adăugat 0,1 ml soluţie de roşu-metil.

A. N. Frumkin a arătat (1934) că maximele polarografice se datoresc unor efecte de agitare din imediata apropiere a electrodului picător de mercur. La trecerea curentului, acesta nu se repartizează perfect uniform de-a lungul suprafeţei picăturii; densitatea de curent este mai mare la partea inferioară a picăturii, capilara avînd un efect de ecranare asupra părţii superioare. Din această cauză nici potenţialul, nici densitatea de sarcină electrică şi nici tensiunea superficială nu sînt uniforme pe toată suprafaţa picăturii. O tensiune superficială diferită pe suprafaţa picăturii de mercur determină însă o mişcare a mercurului de-a lungul suprafeţei, şi anume de la porţiunea care are tensiunea superficială mai mică şi care tinde să se lărgească, spre porţiunea cu tensiunea superficială mai mare, care tinde să se scurteze.

Dacă reacţia electrochimică are loc la un potenţial care se găseşte pe ramura pozitivă a curbei electrocapilare a mercurului, mişcarea mercurului de-a lungul suprafeţei se face de sus în jos. Aceasta se datoreşte faptului că densitatea de curent mai mare la partea de jos a picăturii deplasează potenţialul pozitiv al mercurului la valori mai negative (electrodul funcţionează drept catod), deci la o densitate de sarcină electrică mai mică şi, prin urmare, tensiunea superficială este mai mare. Această mişcare a suprafeţei mercurului de sus în jos

provoacă o agitare în imediata apropiere a electrodului, care micşorează polarizarea de concentraţie şi apare o exaltare a curbei polarografice, numită *maxim polarografic pozitiv*. Din contră, dacă ne găsim la un potenţial care corespunde ramurii negative a curbei electrocapilare a mercurului, densitatea de curent mai mare la partea inferioară a picăturii deplasează potenţialul negativ al mercurului la valori şi mai negative, determinînd o densitate de sarcină electrică şi mai mare, şi deci o tensiune superficială mai mică. În acest caz, suprafaţa mercurului se va mişca de jos în sus, provocînd aşa-numitele *maxime polarografice negative* (fig. 128).

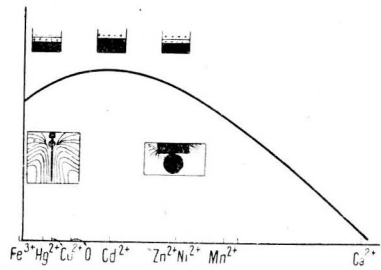


Fig. 128. Efectele de agitare pe suprafaţa electrodului picător, în funcţie de poziţia potenţialului de electrod pe curba electrocapilară a mercurului (şi potenţialul de descărcare al citorva cationi).

Aceste maxime pot fi suprimate prin adăugarea unor mici cantităţi de substanţe capilar-active, care frînează mişcarea suprafeţei mercurului.

Astfel de substanţe superficial-active sînt: gelatina, agar-agarul, cleiul de tîmplărie, tiloza etc. (în soluţii de circa 0,01%).

Electrozi solizi în polarografie. Electrodul picător de mercur posedă următoarele avantaje: a) datorită supratensiunii ridicate a hidrogenului pe mercur se pot urmări reacţii care au loc la potenţiale foarte negative, fără ca treapta ionilor de hidrogen să acopere curba polarografică; b) datorită reînnoirii ei constante, suprafaţa picăturii de mercur nu se impurifică şi proprietăţile ei sînt totdeauna perfect reproductibile; c) la o viteză de picurare constantă, mărimea curentului de difuziune are o valoare perfect determinată, care poate fi calculată teoretic în prealabil după relaţia lui Ilkovič. Totuşi, prezintă şi o serie de inconveniente: 1) din cauza reînnoirii picăturilor curentul de încărcare este apreciabil şi limitează metoda la soluţii prea diluate; 2) prezintă maxime polarografice şi 3) nu se poate folosi la reduceri de ioni cu potenţial normal prea pozitiv (Ag, Au, Pt etc.) sau la reacţii de oxidare care au loc la potenţiale mai pozitive de + 0,35 V, deoarece la acest potenţial începe dizolvarea anodică a mercurului.

De aceea, în ultimul timp în practica polarografică au început să se introducă microelectrozi solizi, în special de platină. Microelectrodul solid staţionar, o sîrmă de platină de cîţiva milimetri, sudată într-un tub de sticlă, are dezavantajul că intensitatea curentului de difuziune nu este constantă, ci scade cu timpul, deoarece frontul de difuziune se îndepărtează de suprafaţa electrodului. După cum a arătat

însă Skobeț și alți autori, în locul curentului de difuziune staționar se poate folosi în scopuri polarografice curentul de difuziune momentan, care se produce prin aplicarea unei tensiuni determinate.

Un alt tip de electrod solid este electrodul rotativ de platină, o sîrmă de platină de cîțiva milimetri, sudată perpendicular într-un ax izolator și care se rotește cu o viteză de 800—1 600 rot/min. Cu ajutorul electrodului rotativ se pot obține curbe curent-tensiune complet analoge cu cele obținute cu electrodul picător de mercur. Curentul de difuziune, care este mult mai mare decît în cazul electrodului staționar, este perfect constant în timp și este dat de relația

$$I_d = K r^{2/3} \nu^{1/3} l^{1/3}, \qquad (18)$$

în care r este raza electrodului, l — lungimea electrodului, ν — numărul de rotații pe minut, iar K — o constantă.

Microelectrozii solizi de platină au avantajul, față de electrodul picător de mercur, că nu prezintă curenți de încărcare sau maxime polarografice și cu ajutorul lor se pot urmări reacții de oxidare, pînă la potențialul de descărcare al oxigenului. În schimb, au dezavantajul că hidrogenul prezintă o mică supratensiune pe platină și faptul că sînt polarizabili. De aceea, pentru asigurarea reproductibilității curbelor curent-tensiune, după fiecare polarografiere electrozii trebuie depolarizați prin scurtcircuitarea catodului cu anodul, cînd depolarizarea se produce în 2—3 min și pot fi folosiți din nou.

Titrarea amperometrică. Titrarea amperometrică se bazează pe măsurarea în timpul titrării a curentului de difuziune al ionului de dozat, al reactivului sau atît al unuia cît și al celuilalt, microelectrodul avînd rolul de indicator. S-a arătat mai sus că există o proporționalitate între curentul de difuziune și concentrația unei substanțe care se reduce sau se oxidează: $I_d = Kc$. Variația concentrației ionului de dozat în timpul titrării este urmărită prin variația curentului de difuziune, măsurat cu ajutorul unui microelectrod adecvat, al cărui potențial este menținut constant în tot timpul titrării, la o valoare convenabilă, în domeniul curentului de difuziune. Punctul de echivalență se determină de obicei grafic. Curentul măsurat în timpul titrării, corectat pentru efectul de diluare în urma reactivului adăugat, este trecut într-un sistem de coordonate în funcție de numărul de mililitri de reactiv adăugat; prin intersecția a două drepte se obține punctul de echivalență.

După cum substanța de dozat, reactivul sau ambele se reduc sau se oxidează pe microelectrod la potențialul ales, se obțin diferite tipuri de curbe de titrare (fig. 129).

Considerăm că se titrează substanța A cu reactivul B și că A este îndepărtat din soluție prin precipitare, formare de complex, oxidare sau reducere; să presupunem că produsul de reacție nu poate fi redus sau oxidat în timpul titrării la potențialul ales al microelectrodului.

Cazul I. Substanța A dă un curent de difuziune, nu însă și reactivul B, de exemplu precipitarea plumbului cu oxalat. La celula de titrare se aplică o tensiune corespunzătoare, în domeniul curentului

de difuziune al plumbului. Pe măsură ce se adaugă reactivul, precipită oxalatul de plumb, concentrația ionilor de plumb în soluție scade și totodată scade și curentul de difuziune. Dacă solubilitatea oxalatului de plumb este foarte mică, curentul la punctul de echivalență este

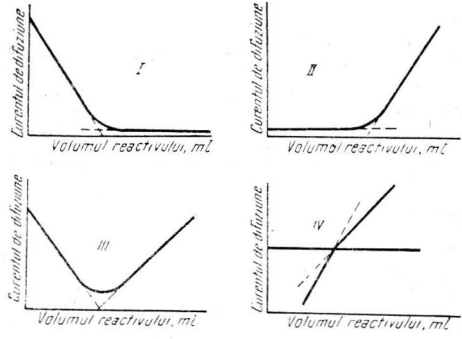


Fig. 129. Curbe de titrare amperometrică.

practic egal cu curentul rezidual al soluției de bază, și rămîne constant mai departe, deoarece ionul oxalat nu se reduce la electrod (v. fig. 129, *I*). În cazul cînd solubilitatea precipitatului nu este suficient de mică, la punctul de echivalență cele două drepte sînt legate printr-o curbă și punctul de echivalență se obține prin intersecția celor două drepte extrapolate.

Cazul II. Substanța *A* nu este redusă sau oxidată la potențialul ales, în schimb se reduce sau se oxidează reactivul *B*; astfel este titrarea plumbului cu bicromat, în mediu acid, la un potențial mai pozitiv decît cel corespunzător reducerii plumbului, de exemplu la potențialul 0,0 V (față de electrodul saturat de calomel). Pînă la punctul de echivalență nu se observă decît curentul rezidual, în schimb la un exces de bicromat intensitatea curentului crește proporțional cu concentrația reactivului adăugat (v. fig. 129, *II*).

Cazul III. Atît substanța *A* cît și reactivul *B* dau curenți de difuziune la potențialul aplicat; de exemplu, plumbul este dozat cu bicromat de potasiu la un potențial al electrodului picător de mercur egal cu —1,2 V (față de electrodul saturat de calomel). La acest potențial, atît plumbul cît și bicromatul dau curenți de difuziune. Intensitatea curentului scade la început, deoarece plumbul este precipitat sub formă de cromat de plumb, iar apoi, la un exces de bicromat, începe din nou să crească. Curba de titrare este redată în fig. 129, *III*,

Cazul IV. Substanța *A* dă un curent de difuziune anodic, iar reactivul *B*, un curent de difuziune catodic, ambii la același potențial al electrodului picător de mercur, de exemplu titrarea ionului titanos cu ionul feric, potențialul electrodului indicator fiind de —0,3 V. Curentul de difuziune este la început negativ, ionul titanos oxidîndu-se la ionul titanic. La punctul de echivalență curentul este egal cu curentul rezidual, iar la un exces de reactiv curentul devine pozitiv, ionii ferici reducîndu-se la ioni feroși. Curba de titrare respectivă se vede în fig. 129, *IV*. După cum se vede, curba de titrare este formată din două drepte în prelungire, însă cu pantă diferită, din cauza diferenței dintre coeficienții de difuziune ai celor doi ioni.

Aparatura necesară pentru titrarea amperometrică este extrem de simplă, constînd dintr-un sistem potențiometric cu ajutorul căruia se poate aplica la celulă o tensiune constantă și cunoscută (v. fig. 119). În fig. 130 se reprezintă o celulă de titrare mult folosită.

Pentru a economisi mercurul, ca anod, în locul unui strat de mercur la fundul vasului de titrare, se întrebuințează un electrod separat, de obicei un electrod saturat de calomel.

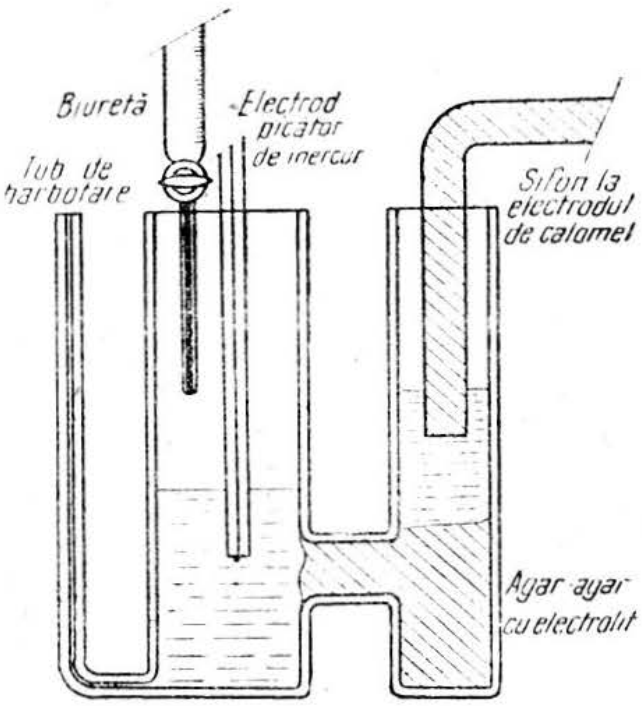


Fig. 130. Celulă pentru titrare amperometrică.

Pentru construirea curbelor de titrare se vor folosi valorile corectate ale curenților de difuziune. Dacă *V* este volumul inițial al soluției, după adăugarea a x ml reactiv, curentul corectat va fi dat de relația

$$I_{cor} = \frac{V + x}{V} \cdot I, \qquad (19)$$

în care *I* este intensitatea curentului măsurată experimental. Pentru a menține această corecție cît mai mică și pentru a introduce cît mai puțin oxigen dizolvat în celula de titrare, se recomandă ca reactivul să fie cît mai concentrat și la titrare să se folosească o microbiuretă.

Marele avantaj al titrării amperometrice constă în aceea că se pot doza cu o foarte bună precizie soluții extrem de diluate.

CAPITOLUL XIV

DEPUNEREA CATODICĂ A METALELOR

A. PROCESUL DESCĂRCĂRII CATODICE

Studiul separării metalelor prin electroliză, al depunerii concomitente a două sau mai multe metale, al structurii depozitului de metal, precum și studiul factorilor care influențează structura depozitului catodic prezintă, pe lîngă importanța lor teoretică, un deosebit interes pentru o serie de ramuri ale electrochimiei aplicate: electrogravimetria, hidroelectrometalurgia, galvanotehnica, obținerea pulberilor metalice etc. De aceea, aceste probleme au fost amănunțit studiate încă din perioada empirică de dezvoltare a electrochimiei.

Descărcarea simultană a hidrogenului și a cationilor. La electroliza unei soluții apoase, imediat ce catodul atinge potențialul reversibil al celui mai pozitiv cation, acesta începe să se descarce pe electrod. La electroliză trebuie însă să se țină seamă de existența în soluție a ionilor de hidrogen, a căror concentrație, într-o soluție neutră, este de aproximativ 10^{-7} val/l, căreia îi corespunde un potențial reversibil de descărcare de —0,415 V.

De aceea, electroliza soluțiilor apoase trebuie privită ca o electroliză a cel puțin doi cationi: a ionului Me^{z+} și a ionului H^+; descărcarea unuia sau altuia va depinde de poziția metalului în seria potențialelor normale.

Metalele cu potențiale normale pozitive, care în seria tensiunilor normale se găsesc după hidrogen, desigur se vor descărca întîi, fără o descărcare simultană a hidrogenului. Descărcarea simultană a hidrogenului nu va deveni posibilă decît la depășirea curentului de saturație al ionului metalic considerat și atingerea potențialului de descărcare al hidrogenului.

Metalele care se găsesc la începutul seriei tensiunilor normale, de la potasiu pînă la magneziu, aluminiu, mangan, prezintă un potențial normal atît de negativ față de potențialul de descărcare al hidrogenului, încît nu numai în soluții acide, dar chiar și în soluții neutre, întregul proces de electroliză constă în descărcarea hidrogenului.

Datorită descărcării hidrogenului, stratul de soluție din vecinătatea catodului se îmbogățește în ioni OH^-, adică devine alcalin.

În cazul cînd cationul metalului considerat formează cu ionii OH^- un hidroxid greu solubil, acesta va precipita în stratul catodic, de exemplu la electroliza unei soluții de săruri de magneziu, bariu sau aluminiu.

Dacă dimpotrivă, hidroxidul metalului este solubil, el rămîne în soluție și concentrația lui crește treptat, cu durata electrolizei. În aceasta constă, de exemplu, principiul fabricării hidroxidului de sodiu prin electroliza unei soluții de clorură de sodiu cu catod solid.

Metalele din seria tensiunilor normale, situate între zinc și hidrogen, ocupă o situație intermediară. Cele mai negative dintre ele nu ar trebui să se descarce nici în soluții neutre. De exemplu, zincul nu ar trebui să se depună nici din soluții neutre, deoarece potențialul lui normal, — 0,76 V, este mai negativ decît potențialul de descărcare reversibil al ionilor de hidrogen în mediu neutru, — 0,415 V. Dar descărcarea ionilor de hidrogen, pe catod de zinc, se face cu mare supratensiune. Potențialul real de descărcare al ionilor de hidrogen este dat de relația

$$e_H = -\eta_H + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

în care η_H este supratensiunea hidrogenului pe metalul respectiv; η_H crește cu densitatea de curent conform relației lui Tafel. De aceea, descărcarea zincului concomitent cu descărcarea unei mici cantități de hidrogen este posibilă nu numai din soluții neutre, dar chiar din soluții acide. Astfel, aceste metale pot fi separate și în mediu acid. Depunerea lor în stare pură din soluții neutre nu reușește, deoarece, datorită alcalinizării stratului catodic, precipită hidroxidul metalului respectiv.

Raportul cantităților de metal și de hidrogen care se separă simultan depinde, pe lîngă raportul potențialelor de descărcare ale ionilor lor, și de compoziția electrolitului, de densitatea de curent etc. În cazul metalelor cu un potențial normal mai pozitiv decît al hidrogenului, principial randamentul de curent este 100%. Numai dacă se depășește curentul limită, o parte de curent se consumă pentru degajarea hidrogenului și randamentul începe să scadă. De acest lucru trebuie să se țină seamă cînd se urmărește depunerea cantitativă a unui ion metalic din soluție. Pe măsură ce activitatea ionilor metalici din soluție scade, potențialul lor de descărcare se deplasează tot mai mult spre valori mai negative, proces intensificat și mai mult prin polarizarea de concentrație, și se poate ajunge ușor la condiții în care are loc descărcarea aproape exclusivă a hidrogenului. Pentru metale mai pozitive, această concentrație este atît de scăzută, încît depunerea poate fi considerată cantitativă. În cazul metalelor cuprinse între zinc și hidrogen, randamentul de curent la depunerea metalului nu va fi niciodată 100%, deoarece există obligatoriu o descărcare simultană de hidrogen. Aici, de multe ori randamentul de curent crește cu creșterea densității de curent, în urma creșterii supratensiunii hidrogenului.

Fenomenul de descărcare simultană a hidrogenului se poate complica uneori datorită solubilității hidrogenului în metal, formării unor compuși cu hidrogenul (hidruri etc.). În aceste cazuri, descărcarea hidrogenului se face cu ușurință și hidrogenul se poate degaja, în cantități mici, chiar împreună cu metalele electropozitive, de exemplu cuprul.

Tabela 60

Conținutul în hidrogen al depozitelor catodice

Metalul	g H_2/g metal	% vol	$cm^3 H_2$/g metal
Cupru	$1 \cdot 10^{-6}$	10	0,0125
Staniu	$0{,}6—1{,}4 \cdot 10^{-6}$	5—12	0,007—0,01
Nichel	$0{,}6 \cdot 10^{-4}$	500	0,7
Fier	$2 \cdot 10^{-5}—7 \cdot 10^{-4}$	200—6000	0,25—8
Zinc	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	2 000	3
Crom	0,03—0,07	600 000	300—800

Unele dintre metalele cuprinse între zinc și hidrogen, de exemplu fierul, nichelul și în special cromul, sînt capabile de a absorbi cantități apreciabile de hidrogen.

Cantitățile de hidrogen găsite experimental în depozitele catodice ale diferitelor metale sînt redate în tabela 60. Aceste cifre sînt numai aproximative, deoarece depind în mare măsură de aciditatea soluției, de densitatea de curent, de temperatură etc. Totuși, ele arată că în unele cazuri conținutul de hidrogen, exprimat în volume, poate fi considerabil.

Depolarizarea la depunerea metalelor. Dacă metalul depus poate să se dizolve în materialul catodului sau formează combinații chimice care se dizolvă în materialul catodului, energia liberă parțial molară a metalului ce se depune scade și depunerea devine posibilă la un potențial mai puțin negativ decît potențialul reversibil de separare a metalului pur.

În relația potențialului reversibil de descărcare a unui metal

$$e = e^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \qquad (1)$$

activitatea ionilor din faza metalică se consideră constantă și este cuprinsă în e°. Dacă însă compoziția catodului și, deci, activitatea ionilor în faza metalică se poate schimba, relația de mai sus devine

$$e = e^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} - \frac{RT}{zF} \ln a_{Me}, \qquad (2)$$

în care a_{Me} este activitatea ionilor în faza metalică. Dacă metalul depus se dizolvă în materialul catodului sau formează combinații chimice cu acesta, activitatea a_{Me} scade și potențialul de descărcare e se deplasează spre valori mai pozitive.

Un caz elocvent este depolarizarea ce are loc la descărcarea ionilor de sodiu sau a unui alt metal puternic electronegativ pe un catod de mercur. Potențialul de descărcare al ionilor de sodiu dintr-o soluție 1 m de clorură de sodiu scade de la —2,7 V la —1,2 V.

În soluție neutră potențialul de descărcare al ionilor de hidrogen crește din cauza supratensiunii electrodului de mercur, de la —0,415 V la —1,2 V. Prin urmare, descărcarea simultană a ionilor de sodiu și de hidrogen devine posibilă.

În urma descărcării de hidrogen, spațiul catodic devine însă alcalin, ceea ce duce la deplasarea potențialului de descărcare al ionilor de hidrogen spre valori și mai negative, și anume pînă la —1,6 V.

Aceasta atrage însă după sine descărcarea exclusivă a ionilor de sodiu, respectiv face neglijabilă descărcarea ionilor de hidrogen. Procesul descris stă la baza electrolizei soluțiilor de clorură de sodiu cu catod de mercur.

Un proces analog are loc la descărcarea ionilor de sodiu pe un catod de plumb solid. În aliajul de plumb cu pînă la 6% sodiu activitatea ionilor de sodiu este atît de scăzută, încît acest aliaj nici nu descompune apa.

Uneori depolarizarea procesului catodic are loc în urma formării de combinații sau soluții solide între două metale ce se depun simultan. De obicei, potențialul reversibil al soluției solide se găsește între potențialul componentelor pure și, prin urmare, aliajul ce conține ambele metale se poate precipita la un potențial mai puțin negativ în stare pură. Astfel, zincul și nichelul se pot depune simultan la —0,6 V, deși potențialul de descărcare al zincului pur este cu aproximativ 0,2 V mai negativ. De o astfel de depolarizare trebuie să se țină seamă și la descărcarea altor metale, cînd în soluție există ioni de metal cu care se pot forma soluții solide sau combinații chimice.

Descărcarea simultană a două metale. În lipsa polarizării, potențialul de descărcare este egal cu potențialul de echilibru [relația (1)]. La descărcarea ionilor metalici, ținînd seamă însă de polarizare și supratensiune, relația (1) devine

$$e_A = e_A^\circ - \eta_A + \frac{RT}{z_A F} \ln a_{A^+}, \qquad (3)$$

în care cu η_A s-a notat polarizarea ce apare la depunerea ionilor de metal A. Aceeași ecuație se poate scrie și pentru cationii B, care pot să fie și ioni de hidrogen. Descărcarea lor simultană începe o dată ce potențialele de descărcare ale ambilor cationi A și B devin egale, adică

$$e_A^\circ - \eta_A + \frac{RT}{z_A F} \ln a_{A^+} = e_B^\circ - \eta_B + \frac{RT}{z_B F} \ln a_{B^+}. \qquad (4)$$

Relația (4) arată că valorile potențialelor de descărcare ale celor două metale pot fi apropiate în următoarele trei cazuri:

1. *Potențialele normale sînt aproximativ egale, iar supratensiunile mici.* Astfel, potențialele normale ale plumbului și staniului sînt respectiv egale cu —0,126 și —0,140 V, adică diferă între ele numai cu 0,014 V; descărcarea acestor metale făcîndu-se cu o supratensiune neglijabilă, este suficientă o mică variație a concentrației ionilor pentru că depunerea simultană să devină posibilă dintr-o soluție de cloruri sau fluoroboruri. În soluție acidă este posibilă descărcarea simultană a hidrogenului. Deoarece însă hidrogenul prezintă o supratensiune mai mare atît de plumb cît și pe staniu, nu are loc descărcarea lui într-o cantitate vizibilă.

2. *Potențialele normale sînt diferite, dar supratensiunea ambilor cationi diferă suficient* pentru ca să compenseze această diferență. Astfel, la depunerea zincului și a nichelului într-o soluție amoniacală, la 90°C,

supratensiunile de descărcare atît a zincului, cît și a nichelului sînt mici și potențialele lor de descărcare diferă mult între ele. La 20°C, descărcarea nichelului se face cu supratensiune apreciabilă, ceea ce determină deplasarea potențialului de descărcare cu aproximativ 0,3 V spre valori mai negative și, în acest caz, depunerea zincului într-o soluție amoniacală poate să se producă simultan cu depunerea nichelului.

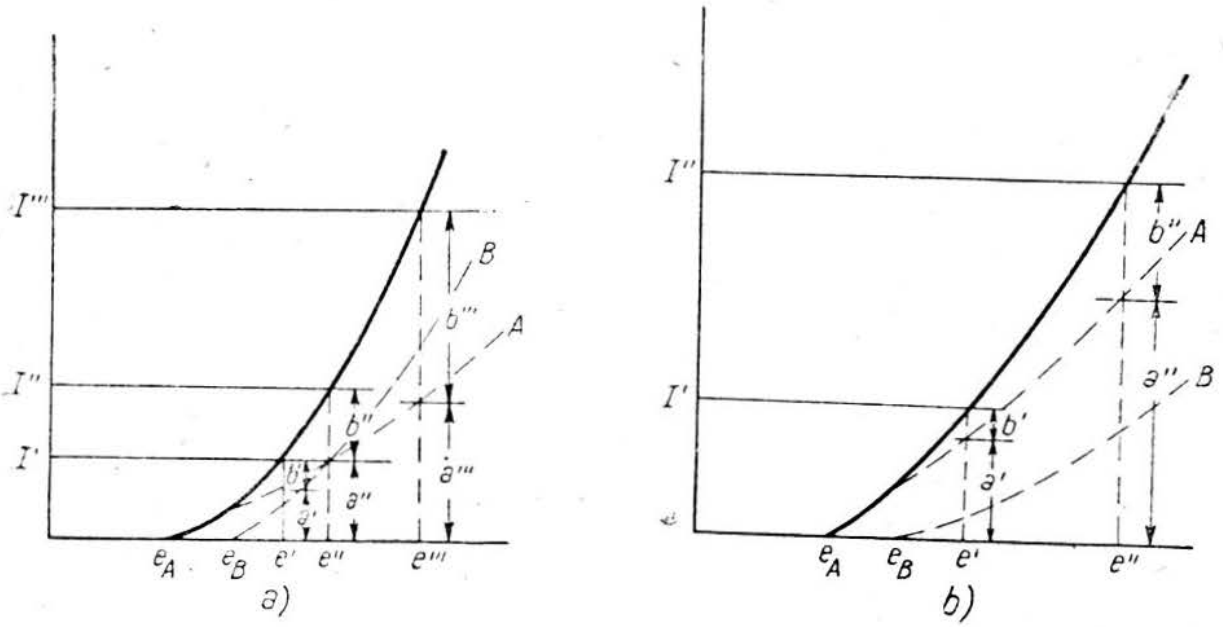


Fig. 131. Curbe de polarizare la descărcarea simultană a doi cationi.

În fig. 131, *a* se arată cazul descărcării simultane a două metale A și B. Deși potențialele lor normale sînt diferite, datorită faptului că supratensiunea metalului A crește cu mărirea densității de curent mai repede decît a metalului B, îndată ce potențialul de descărcare al metalului B este atins începe descărcarea simultană a celor două metale. Randamentul de curent al celor două metale depinde de intensitatea curentului. Astfel, la densitatea de curent I' și la polarizarea e', randamentele de curent respective sînt proporționale cu segmentele a' și b'. Se vede că la o anumită densitate de curent I'' și la polarizarea e'' randamentele sînt egale, iar la o densitate de curent mai mare, I''', și la polarizarea e''' randamentul metalului B depășește pe cel al metalului A.

În fig. 131,*b* se reprezintă cazul cînd, deși potențialele normale ale celor două metale sînt foarte apropiate, descărcarea lor simultană este mai puțin favorizată, din cauză că în acest caz supratensiunea metalului B crește mai repede cu creșterea densității de curent. Și în acest caz, la o densitate de curent anumită I și la o polarizare e randamentele pentru cele două metale sînt proporționale cu segmentele a și b respective.

3. *Diferențele potențialelor normale și ale supratensiunilor se compensează prin diferența activității ionilor.* Astfel, potențialele normale ale cuprului și cadmiului, respectiv ale cuprului și zincului, sînt depăr-

tate unele de altele. Totuşi, potenţialele lor de descărcare pot fi apropiate prin modificarea corespunzătoare a activităţii ionilor lor în soluţie, prin formarea de săruri complexe (cianuri) etc.

În tabela 61 se arată potenţialele de descărcare ale argintului, cuprului, cadmiului şi zincului, în soluţii de sulfaţi şi de cianuri cu exces de cianură alcalină. Soluţiile conţin în fiecare caz aproximativ 1 atom-g/l din metalul respectiv. După cum rezultă din tabelă, potenţialele lor de descărcare se apropie atît de mult în soluţie de cianură, încît descărcarea simultană a cuprului şi cadmiului, respectiv a cuprului şi zincului, devine posibilă.

Tabela 61

Potenţialele de descărcare ale unor metale din soluţia ionilor simpli şi complecşi, în V

Metalul	Din soluţie de sulfat	Din soluţie de cianură
Argint	0,80	— 0,5
Cupru	0,54	— 1,0
Cadmiu	— 0,40	— 0,9
Zinc	— 0,76	— 1,2

Cînd densitatea de curent depăşeşte densitatea de curent limită a metalului A, concentraţia ionilor metalului A în stratul din imediata vecinătate a catodului scade brusc la o valoare atît de mică, încît devine posibilă descărcarea metalului B. Astfel, din soluţia sulfaţilor de cupru şi de zinc, la densităţi de curent moderate, se descarcă numai cuprul. Dacă densitatea de curent depăşeşte însă densitatea de curent limită a cuprului, atunci are loc descărcarea simultană a cuprului şi zincului. În fig. 132 se arată acest caz; după cum se vede, pînă la densitatea de curent limită, metalul A se depune cu randament 100%. La o densitate de curent mai mare decît I_d începe să se depună simultan şi metalul B; şi aici randamentele de curent ale celor două metale sînt proporţionale cu segmentele respective *a* şi *b*, polarizarea fiind *e*.

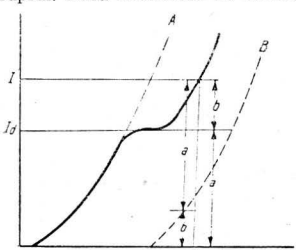


Fig. 132. Descărcarea simultană a doi cationi la o densitate de curent ce depăşeşte valoarea limită a ionului metalului mai nobil.

După cum s-a văzut, atunci cînd două metale pot forma între ele soluţii solide sau combinaţii chimice, apare o depolarizare care apropie potenţialele lor de descărcare. În acest caz, trebuie să se ţină seamă de activitatea ionilor în faza metalică şi relaţia (4) trebuie pusă sub forma

$$e^{\circ}_{A} - \eta_{A} + \frac{RT}{z_A F} \ln a_{A} + \frac{RT}{z_A F} \ln a_{A} = e^{\circ}_{B} - \eta_{B} + \frac{RT}{z_B F} \ln a_{B} + \frac{RT}{z_B F} \ln a_{B}, \qquad (5)$$

în care a_A şi a_B sînt activităţile ionilor respectivi în faza metalică.

Concluziile la care s-a ajuns în cazul descărcării simultane a două metale rămîn valabile și în cazul cînd unul dintre cationi este ionul de hidrogen.

B. STRUCTURA DEPOZITULUI METALIC

Electrocristalizarea. Apariția și creșterea cristalelor de metal rezultate prin descărcarea ionilor metalici, proces ce a primit numele de *electrocristalizare*, au o strînsă legătură cu particularitățile mecanismului de cristalizare obișnuită. Bazele acestor concepții au fost puse de F. A. Gibbs, C. V. Vulf, Volmer, Stranski etc; problemele electrocristalizării au fost studiate de V. A. Kistiakovski, Erdey-Grúz și Volmer, N. A. Izgarîșev, V. Baimakov, A. G. Samarțev etc.

O dată cu scăderea temperaturii, solubilitatea sării se micșorează și, la un moment dat, concentrația soluției corespunde cu saturarea, adică soluția se află în echilibru cu cristalul solid. În această stare nu începe încă separarea fazei solide. Pentru ca aceasta să aibă loc într-un interval de timp măsurabil, concentrația soluției trebuie să depășească, într-o măsură oarecare, valoarea de saturare, adică să atingă un anumit grad de suprasaturare. Dacă în soluție se introduce un cristal al aceleiași substanțe sau al unei substanțe cu rețeaua cristalină apropiată de rețeaua cristalelor care se separă, gradul de suprasaturare necesar apariției fazei noi se reduce simțitor.

Acest fapt este legat de lucrul care se cheltuiește la apariția unui germene din faza nouă. Prin analogie cu lucrul cheltuit la apariția unei picături din vapori suprasaturați

$$A = \frac{1}{3}\sigma S \tag{6}$$

în care σ este tensiunea superficială a lichidului, iar S — suprafața picăturii, egală cu $4\pi r^2$, lucrul cheltuit pentru apariția unui germene cristalin este

$$A = \frac{1}{3}\Sigma\sigma_i S_i, \tag{7}$$

în care însumarea se efectuează după toate fețele cristalului, tensiunea superficială fiind în general diferită pentru fețe diferite.

Valoarea mai ridicată a lucrului de formare a germenului elementar tridimensional determină și apariția polarizării ce se observă cînd un metal începe să se depună pe un alt metal (v. cap. XII).

Valoarea acestui lucru se micșorează simțitor dacă noua față apare pe o suprafață de separație existentă. Din relația (7) se vede însă că lucrul A va fi cu atît mai mic, cu cît este mai mică valoare tensiunii superficiale la limita dintre faza existentă și cea nou formată.

De aceea, diferitele poziții ale atomului sau ale „pachetului" de atomi, prin care are loc creșterea mai departe a germenului cristalin, nu sînt echivalente din punct de vedere energetic, pe diferitele puncte

ale feței cristalului. Poziția atomului din fig. 133, *a* nu este avantajoasă din punct de vedere energetic, deoarece are un singur vecin, atomul care se găsește sub el. Mult mai avantajoase sînt pozițiile *b* sau *c*, deoarece au doi, respectiv trei vecini mai apropiați. Din aceste cauze,

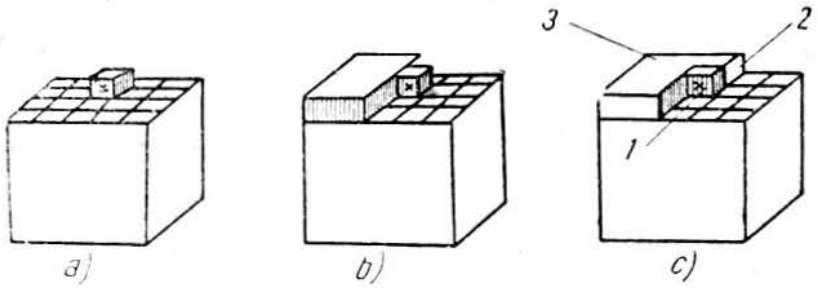


Fig. 133. Diferite poziții ale atomului pe suprafața cristalului.

pe suprafața unui cristal în creștere, atomul sau pachetul de atomi se va depune cu energia minimă în punctul *1* (fig. 133,*c*), și mai greu în *2* sau *3*. La sisteme cristaline mai complexe, lucrul de formare a unui germene bidimensional pe diferitele fețe ale cristalului nu este, în general, echivalent. Din această cauză fețele pe care lucrul de formare a germenului bidimensional este mai mic vor crește mai repede și cristalul se va dezvolta inegal în diferite direcții (fig. 134).

Prin urmare, apariția germenilor cristalini și creșterea lor mai departe este în strînsă legătură cu gradul de suprasaturare al soluției.

În cazul electrocristalizării, rolul suprasaturării soluției îl joacă saltul de potențial suplimentar (față de cel reversibil) la limita metal/soluție, adică polarizarea electrodului. În acest caz, structura depozitului de metal, dacă este micro- sau macrocristalin, spongios, dendritic etc., precum și textura, adică orientarea axelor cristalografice ale cristalelor de metal depus, vor depinde de condițiile în care a avut loc electroliza.

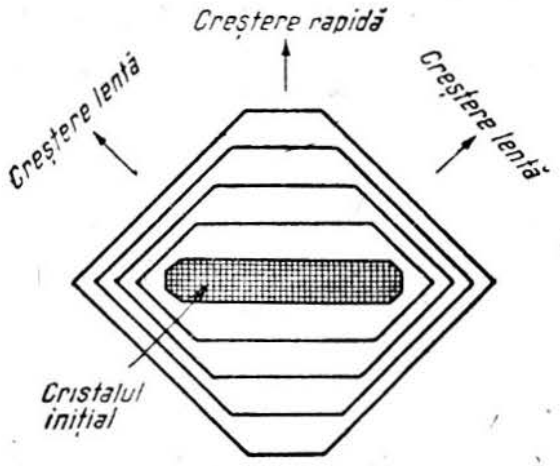


Fig. 134. Deosebirea în viteza de creștere pe diferitele fețe ale cristalului.

De structura și textura metalului depind o serie de proprietăți mecanice ca duritatea, rezistența la rupere, ductilitatea etc., precum și puterea de reflexie a luminii, de care va depinde proprietatea metalului de a fi lucios sau mat.

Afară de natura metalului depus, factorii cei mai importanți care influențează caracterul depozitului metalic sînt: natura și concentrația electrolitului, densitatea de curent, temperatura, amestecarea electrolitului, adaosuri de substanțe superficial-active și structura cristalină a metalului suport.

Pasivitatea catodului. La depunerea catodică a metalelor se observă adeseori o pasivitate catodică datorită adsorbției substanțelor străine pe electrod, de exemplu substanțe superficial-active sau coloidale, molecule de oxigen etc. Acest fenomen se deosebește principial de pasivitatea ce se observă la dizolvarea anodică a metalelor.

Pe o suprafață pasivă, în urma adsorbției substanțelor străine, creșterea mai departe a rețelei cristaline este împiedicată și procesul nu poate continua decît datorită formării noilor germeni de cristalizare tridimensionali, ca și la depunerea pe un suport străin.

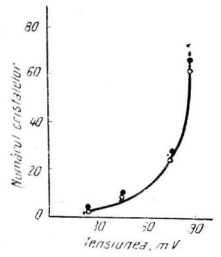


Fig. 135. Dependența numărului de cristale de tensiunea aplicată.

Acest fenomen poate fi observat, de exemplu, la creșterea cristalului de argint, folosind un curent pulsatoriu.

Apariția noilor germeni cristalini este însă legată de o polarizare suplimentară (cap. XII), adică de o tensiune de electroliză mai ridicată. Acest lucru a fost verificat experimental de A. T. Vagramian, care a arătat că numărul de cristale la depunerea catodică a argintului crește cu creșterea tensiunii de electroliză (fig. 135).

Influența adsorbției substanțelor străine din soluție se manifestă de multe ori și la depunerea metalului fără întreruperea curentului. Dacă diferitele suprafețe se deosebesc prin capacitatea lor de adsorbție, fețele pe care substanța se adsoarbe puternic nu cresc, pe cînd fețele cu o suprafață relativ curată cresc neperturbate. Acest fenomen poate duce, în cazul densităților mici de curent, la depozite filiforme ca, de exemplu, în cazul argintului.

O dată cu creșterea temperaturii pasivitatea catodică scade, datorită scăderii adsorbției substanțelor străine pe suprafața catodului. Fenomenele de pasivizare catodică descrise mai sus nu se observă într-o soluție de cianură, respectiv dispar dacă se spală catodul în această soluție. A. N. Frumkin explică aceasta prin marea capacitate de adsorbție a ionului cian, care îngreuiază adsorbția substanțelor străine.

Adsorbția de substanțe străine superficial-active nu duce totdeauna la un depozit în formă de ace (dendrite). Din contra, prin pasivizarea completă a suprafeței catodului, creșterea mai departe a depozitului nu este posibilă decît prin apariția unor noi germeni cristalini. Chiar dacă pasivizarea catodului se face parțial, aceasta duce la o creștere a densității de curent pe suprafețele neblocate, mărind polarizarea care, după cum s-a văzut, favorizează apariția noilor germeni cristalini. De aceea, de multe ori, în prezența acestor substanțe superficial-active se obțin depozite microcristaline mult mai dense decît în absența lor.

Influența structurii cristaline a catodului asupra depunerii catodice. În cazul cînd condițiile sînt favorabile, depozitul reproduce structura

cristalină a metalului de bază. Astfel, dacă cuprul se depune dintr-o soluție de sulfat de cupru pe un catod turnat din cupru (cu cristale mari), depozitul reproduce atît de exact structura metalului de bază, încît nu se poate observa limita de separație pe secțiunea transversală a unui microșlif; acest lucru se întîmplă atunci cînd suprafața catodului a fost perfect șlefuită și curățită. Dacă suprafața catodului nu este degresată și decapată, impuritățile și, în special, stratul de oxid pasivizează suprafața catodului, și creșterea mai departe nu poate avea loc decît prin apariția unor noi germeni cristalini, ceea ce duce la un depozit microcristalin.

De asemenea, în condiții favorabile, nichelul continuă structura cristalină a nichelului de bază. Mai mult, uneori depozitul reproduce o structură foarte diferită de a sa; astfel, cadmiul depus pe un catod de staniu reproduce structura cristalină a staniului, deși aceste două metale cristalizează în sisteme diferite.

Structura depozitului catodic. Structura depozitului catodic poate fi diferită, în funcție de caracterul metalului și de condițiile de electroliză.

Astfel, argintul și staniul tind să formeze cristale mari, subțiri, puternic ramificate. Zincul, cadmiul, uneori staniul și plumbul au tendința de a da depozite spongioase, alcătuite din cristale aciforme. Fierul, nichelul și cobaltul tind să dea depozite netede, dense și microcristaline. Platina tinde să dea depozite alcătuite din cristale mici, nelegate între ele.

Printr-o alegere adecvată a condițiilor de electroliză toate aceste metale se pot obține sub formă de depozite dense și microcristaline sau invers, metale care de obicei dau depozite dense, în anumite condiții de electroliză pot da depozite spongioase sau pulverulente.

Formarea depozitului catodic cuprinde două procese care se desfășoară paralel: 1) apariția germenului cristalin și 2) creșterea mai departe a cristalelor. Structura depozitului catodic depinde în special de modul cum se desfășoară creșterea mai departe a centrelor de cristalizare create.

Dacă s-au format foarte mulți germeni cristalini și fiecare germen continuă să crească, se obține un depozit dens de cristale filiforme, care aderă unul de altul și care sînt perpendiculare pe suprafața catodului.

Dacă viteza de apariție a germenilor cristalini depășește viteza de creștere a cristalului, cristalele abia apărute încetează repede să mai crească și apar noi centre de cristalizare; se obțin depozite aproape fără structură, formate din cristale mici, compacte și lucioase, ca în cazul fierului și nichelului, sau afînate și catifelate, ca în cazul platinei. Apariția lor este favorizată de o polarizare intensă. Probabil că depozitele dense, filiforme, se obțin în condițiile unei polarizări de concentrație, pe cînd depozitele dense, aproape fără structură, cum se formează în cazul fierului și al nichelului, se obțin în condițiile unei supratensiuni accentuate, datorită vitezei lente de descărcare a ionilor pe metal.

Se întîlnesc cazuri cînd cristalele mici inițiale (din imediata vecinătate a catodului) sînt treptat înlocuite de cristale și mai mici (pe măsură ce ne depărtăm de suprafața catodului). Astfel de depozite se obțin atunci cînd viteza de creștere a cristalelor depășește viteza de formare a noilor germeni cristalini, adică în cazul unei polarizări slabe.

În sfîrșit, se întîlnesc cazuri cînd cristalul crește un timp oarecare, apoi creșterea lui încetează și pe suprafața lui apar noi germeni cristalini, ceea ce duce la depozite dense cu cristale mai mult sau mai puțin mici, sau cazuri cînd creșterea regulată a cristalului nu durează mult și cantitatea cristalelor crescute este atît de mică, încît ele nu aderă unul de altul. În acest caz se obțin dendrite complexe, sau depozite pulverulente.

Influența densității de curent asupra depunerii catodice. La densități de curent mici are loc numai o polarizare de concentrație slabă și viteza de creștere a germenilor cristalini depășește viteza lor de apariție. În aceste condiții se obțin, în general, depozite macrocristaline. Pe măsură ce densitatea curentului și, paralel, polarizarea, cresc, viteza de formare a germenilor cristalini se mărește și depozitul devine din ce în ce mai microcristalin.

La densități foarte mici de curent trebuie să se țină seamă, în anumite cazuri, de adsorbția impurităților din electrolit, de pasivizarea catodică, care duc de asemenea la un depozit microcristalin. De multe ori se observă că funcția „mărimea granulelor — densitate de curent" trece printr-un maxim.

La densități de curent foarte mari concentrația ionilor de metal din imediata vecinătate a cristalelor scade puternic, și, în special, dacă puterea de pătrundere a băii este mică, cristalele tind să crească, orientîndu-se spre straturile soluției în care concentrația acestor ioni este mai mare. În acest caz, depozitul are o structură dendritică sau spongioasă.

Dacă densitatea curentului crește și mai mult, depășind o anumită limită, depozitul obținut este pulverulent, de culoare neagră.

O. K. Kudra și E. B. Gitman, studiind condițiile de apariție a depozitelor pulverulente negre, la diferite concentrații, au constatat că aceste depozite apar îndată ce a fost atinsă o densitate de curent critică.

Adeseori, formarea depozitelor pulverulente se datorește descărcării simultane a hidrogenului. Descărcarea simultană a hidrogenului duce, de obicei, la creșterea considerabilă a pH-ului în stratul catodic, cînd se poate produce precipitarea hidroxizilor sau a sărurilor bazice. Includerea lor în depozitul catodic duce la afînarea rețelei cristaline metalice și la obținerea depozitului sub formă pulverulentă, de culoare închisă. Depozite pulverulente negre se formează însă și independent de descărcarea ionilor de hidrogen, iar depozitele obținute nu conțin totdeauna oxigen. De aceea, mulți autori fac legătură între apariția precipitatelor la densități mari de curent și raportul dintre vitezele de

apariție a centrelor de cristalizare și de creștere a cristalelor. Cu cît densitatea curentului va fi mai mare și cu cît concentrația electrolitului va fi mai mică, cu atît mai puțin timp vor avea germenii apăruți să crească mai departe și cu atît mai favorabile vor fi condițiile pentru formarea precipitatelor afînate.

Adeseori densitatea de curent poate influența și textura (orientarea axelor cristalografice) depozitului catodic. Diferitele fețe ale cristalului nu sînt identice din punct de vedere energetic și prin urmare potențialul de descărcare poate fi diferit pe diferitele fețe ale cristalului. De aceea, la o anumită densitate de curent, deci la o anumită valoare a polarizării, va fi favorizată creșterea unei anumite fețe a cristalului, ceea ce duce la o anumită textură a metalului depus. Astfel s-a putut arăta că depozitele strălucitoare, cu un coeficient ridicat de reflexie a luminii, se obțin la o anumită densitate de curent.

Influența temperaturii asupra depunerii catodice. Creșterea temperaturii modifică mulți factori care joacă un rol hotărîtor la depunerea catodică a metalelor. Din această cauză influența temperaturii va fi foarte complexă și se va manifesta în diferite direcții.

Temperatura favorizează difuziunea, din care cauză împiedică formarea depozitelor dendritice sau pulverulente la densități mari de curent, respectiv densitatea critică se deplasează spre valori mai ridicate.

De asemenea, o dată cu creșterea temperaturii, polarizarea, în general, se micșorează, favorizînd creșterea cristalelor, ceea ce duce la un depozit macrocristalin.

Prin urmare, efectele creșterii temperaturii sînt contrare cu cele ale măririi densității de curent și deci se pot echilibra reciproc.

O dată cu creșterea temperaturii supratensiunea hidrogenului scade, ceea ce, în anumite cazuri, poate provoca sau favoriza o descărcare concomitentă a lui; *p*H-ul soluției din stratul catodic va crește și vor putea precipita hidroxizii, respectiv sărurile bazice, ceea ce duce la un depozit cu structură afînată. În unele cazuri însă, la fier și nichel de exemplu, la ridicarea temperaturii scade mai repede supratensiunea de descărcare a metalului decît a hidrogenului, din care cauză degajarea hidrogenului devine chiar mai slabă.

Solubilitatea hidrogenului se reduce cu creșterea temperaturii și ca rezultat se obțin depozite cu un conținut redus de hidrogen.

Deoarece ridicarea temperaturii mărește solubilitatea sărurilor din soluția de electrolit, conductivitatea acestora crește și randamentul de curent se mărește prin împiedicarea pasivizării electrodului; se poate spune că, de obicei, o temperatură mai înaltă este de dorit, mai ales că, în general, și calitatea depozitului se îmbunătățește. O temperatură prea înaltă însă duce la un depozit de calitate inferioară.

Influența agitării electrolitului. Agitarea electrolitului reduce grosimea stratului de difuziune; datorită acestui fapt se micșorează polarizarea de concentrație, creșterea cristalelor este favorizată și depozitul va avea o structură mai macrocristalină.

În același timp însă, prin agitare se evită inegalitățile locale de concentrație, supraîncălzirile locale etc., ceea ce permite obținerea unui depozit cu suprafață mult mai netedă, lipsită de proeminențe și neregularități. În fig. 136 se reprezintă suprafețele depozitelor de cu-

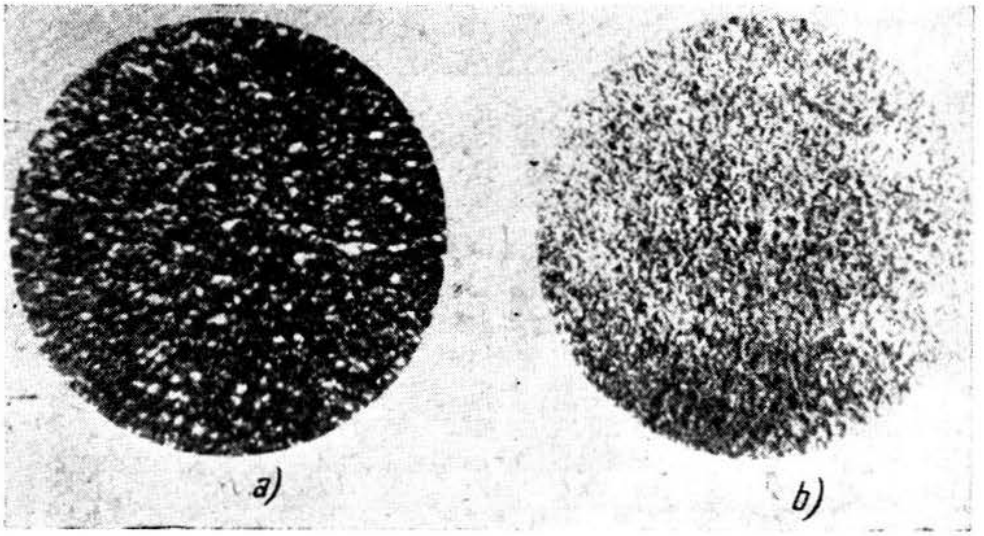


Fig. 136. Suprafața depozitului de cupru obținut dintr-un electrolit recirculat cu diferite viteze (× 50):
a — 0,7 m/s; *b* — 4,5 m/s.

pru obținute din electrolit recirculat cu diferite viteze, la o densitate de curent de 20 A/dm^2.

Trebuie însă să se observe că prin agitare impuritățile solide se pot depune mecanic pe catod, determinînd apariția unor neregularități pe suprafața depozitului și scăzînd prin aceasta calitatea sa.

Influența electrolitului asupra depunerii catodice. Influența electrolitului și a densității de curent se completează reciproc într-o oarecare măsură. La o concentrație mai mare a electrolitului se pot aplica densități de curent mai ridicate, înainte de a începe formarea depozitelor dendritice sau pulverulente.

În cazul unei concentrații mari polarizarea este mică, germenii cristalini apar într-un număr mic și cresc ușor mai departe, pe cînd la o concentrație mică este favorizată apariția lor într-un număr foarte mare, însă creșterea lor mai departe se face cu o viteză mai redusă. În fig. 137 sînt reprezentate probabilitățile de apariție a germenilor cristalini în funcție de numărul lor, la diferite concentrații ale electrolitului, după datele experimentale ale lui A. T. Vagramian. Prin urmare, o concentrație mare a electrolitului va favoriza o structură macrocristalină, iar o concentrație mică, una microcristalină.

1. *Natura electrolitului* are o influență hotărîtoare asupra caracterului depozitului metalic. De exemplu, plumbul dintr-o soluție de azotat de plumb se depune sub formă de depozit cu asperități, iar dintr-o

soluție de săruri ale acidului fluorhidric sau bromhidric se obțin depozite netede.

Valența metalului influențează, de asemenea, caracterul depozitului; astfel, din soluțiile sărurilor de plumb tetravalent se separă depozite spongioase, pe cînd din soluțiile de plumb bivalent se separă depozite macrocristaline; din soluțiile de stanați alcalini se obțin depozite netede, pe cînd din soluții de staniți, staniul se depune sub forma unui depozit necorespunzător.

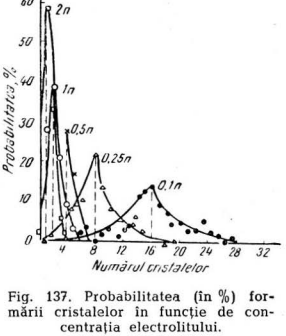


Fig. 137. Probabilitatea (în %) formării cristalelor în funcție de concentrația electrolitului.

Influența naturii electrolitului se poate explica uneori prin posibilitatea formării substanțelor coloidale, care au influență foarte mare asupra structurii depozitului catodic.

Depozite microcristaline și netede se obțin, de obicei, din soluțiile ionilor complecși.

Unii cercetători consideră că în aceste cazuri formarea germenilor cristalini și, prin urmare, formarea depozitului microcristalin este favorizată de concentrația extrem de mică a ionilor simpli, care rezultă din complex conform schemei

$$K[Me(CN)_2] \rightarrow K^+ + [Me(CN)_2]^- \qquad (8a)$$

$$[Me(CN)_2]^- \rightleftarrows Me^+ + 2\,CN^- \qquad (8b)$$

Alți cercetători consideră că împreună cu metalul se precipită și o cantitate oarecare de săruri insolubile, de exemplu de cianură de argint simplă, care acționează ca un adaos ce frînează creșterea cristalelor și favorizează apariția de noi germeni cristalini.

Dacă se ține seamă că în soluțiile sărurilor complexe concentrația ionilor liberi este extrem de mică (10^{-8}—10^{-30} ioni-g/l), este greu de presupus că la astfel de concentrații descărcarea catodică a metalului poate avea loc, cu o viteză finită, după schema

$$Me^+ + \varepsilon \rightarrow Me \qquad (8c)$$

De aceea, unii autori consideră că descărcarea metalului din soluția sărurilor complexe se face după schema

$$K[Me(CN)_2] \rightleftarrows K^+ + [Me(CN)_2]^- \qquad (9a)$$

$$[Me(CN)_2]^- + \varepsilon \rightarrow [Me(CN)_2]^{2-} \qquad (9b)$$

iar complexul format este instabil și se descompune, mai mult sau mai puțin repede, după schema:

$$[Me(CN)_2]^{2-} \rightarrow Me + 2CN^- \qquad (9c)$$

După această schemă, separarea argintului este un proces secundar și, prin urmare, cinetica procesului diferă de cea a descărcării directe din soluțiile ionilor simpli.

Alți autori, în schimb, consideră ca cea mai probabilă schema

$$K[Me(CN)_2] \rightarrow K^+ + [Me(CN)_2]^- \qquad (10a)$$

$$[Me(CN)_2]^- + \varepsilon \rightarrow Me + 2CN^- \qquad (10b)$$

după care complexul se descarcă direct, însă cu o supratensiune mare, ceea ce favorizează apariția germenilor cristalini și duce la un depozit microcristalin.

Indiferent de mecanismul de descărcare, experiența arată că, în condiții similare, depozitele dense, cu structura cea mai fină, se obțin din soluții în care concentrația ionilor liberi este infimă, însă concentrația metalului, sub formă de molecule nedisociate sau anioni complecși, este mare. Astfel de molecule sau de anioni au rolul de rezervor care completează pierderile de cationi, pe măsura descărcării lor.

2. *Influența anionului.* Depozitele ce se obțin din soluția diferitelor săruri ale aceluiași metal se deosebesc prin structura lor și prin curbele de polarizare.

Este greu de a trage concluzii generale asupra structurii depozitului. În general, este de așteptat ca formarea depozitului cu cristale mai mici să fie favorizată de toate condițiile care provoacă o polarizare mărită.

3. *Influența cationilor străini.* Influența cationilor străini (electroliți străini), adică a acelor cationi care nu iau parte la electroliza propriu-zisă, a fost studiată amănunțit de N. A. Izgarîșev, care a arătat influența puternică a acestor adaosuri asupra mersului întregului proces catodic. În fig. 138 se arată influența cationilor străini asupra curbei de polarizare a unei soluții de clorură de nichel, la 25°C. Din figură se vede că unii cationi străini scad potențialul de descărcare al ionilor de nichel, iar alții, din contra, îl măresc. De asemenea, cationii străini modifică și înclinarea curbei de polarizare, precum și structura depozitului de nichel.

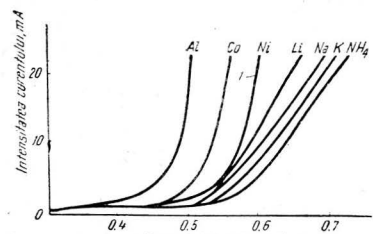


Fig. 138. Acțiunea cationilor străini asupra polarizării la depunerea nichelului:
1 — curba fără cationi străini.

Cauzele influenței electroliților străini asupra procesului catodic nu sînt încă bine lămurite. Se presupune că: a) hidratarea ionilor străini poate influența hidratarea cationilor care se descarcă, ceea ce poate modifica viteza procesului catodic; b) în diversele reacții elec-

trochimice ionii participă nu numai prin concentrația lor molară, ci și prin valoarea activității lor; coeficientul de activitate al ionilor depinde însă de concentrația tuturor ionilor din soluție; c) electroliții străini adăugați pot forma cu ionii de bază săruri duble, complexe etc. și prin aceasta să influențeze procesul de electrod; d) ionii străini pot influența structura stratului dublu electric, modificînd cinetica proceselor de electrod sau procesele de adsorbție pe suprafața electrodului.

Influența substanțelor superficial-active asupra depunerii catodice. În multe cazuri, metalele se depun sub formă de macrocristale. Prezența unor cantități foarte mici de substanțe coloidale sau superficial-active duce la formarea unor depozite cu granule foarte fine, care nu se pot obține nici prin folosirea sărurilor complexe. În acest scop se folosește gelatina, agar-agarul, cleiul, peptonele, acizii sulfonici ai benzenului, fenolului, crezolului, naftalinei etc. Influența fiecăreia dintre aceste substanțe este specifică și depinde de natura metalului și a electrolitului.

În general, dintre coloizi influențează numai aceia care sînt stabilizatori pentru solul metalului descărcat, adică sînt capabili să se adsoarbă pe suprafața metalului dat. Foarte puternic acționează, chiar la un conținut extrem de mic, coloizii care în electroliză sînt transportați la catod. Transportul lor spre catod poate avea loc fie printr-un proces electroforetic, fie datorită faptului că particulele coloidale adsorb pe suprafața lor cationii de metal, fiind transportate împreună cu aceștia. Transportul lor se face de preferință în acele puncte ale catodului, în care densitatea curentului este mărită și, prin urmare, are loc o creștere rapidă a cristalelor. Adsorbindu-se pe suprafața cristalelor, particulele coloidale le blochează, iar ionii descărcați sînt obligați să formeze noi germeni cristalini. De aici rezultă depozite cu cristale foarte fine.

Adaosurile de coloizi modifică și curbele respective de polarizare. Efectul optim asupra structurii depozitului coincide cu polarizarea maximă.

În prezența unui exces de substanțe coloidale, depozitul poate să devină pulverulent sau fragil; cînd concentrația coloidului în soluție este mare, poate să crească mult și conținutul lui în metal. Coloidul pătrunzînd în metal antrenează cu sine apa și sarea dizolvată în ea.

Substanțele organice superficial-active au de asemenea, în unele cazuri, o influență extrem de favorabilă. Astfel, la adăugarea unor substanțe superficial-active la sărurile stanoase, se obțin depozite compacte microcristaline. În acest caz, mai ales dacă se folosește un amestec de substanțe

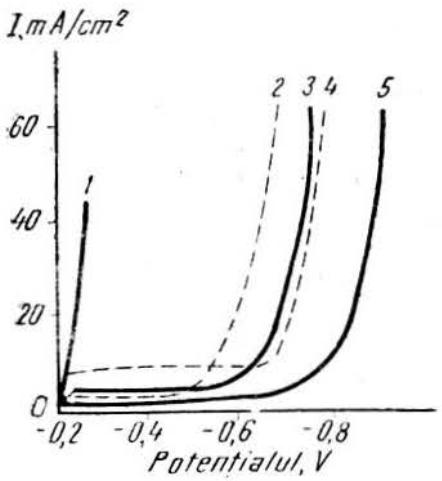


Fig. 139. Curbele de polarizare la descărcarea staniului, în prezența unor substanțe superficial-active:

1 — soluție pură de $SnSO_4$ 0,25 n; *2* — în prezența unei soluții 0,005 n de difenil-amină; *3* — în prezență de acid crezol-sulfonic 10 g/l și gelatină 1 g/l; *4* — în prezență de α — naftol 0,005 m; *5* — în prezență de α —naftol 0,005 m și gelatină 1 g/l.

superficial-active, se observă curbe de polarizare neobișnuite (fig. 139). Într-un interval larg de potențial intensitatea curentului rămîne constantă și nu crește decît dacă potențialul depășește o anumită valoare limită. Această valoare limită a densității de curent este mult mai mică decît valoarea curentului limită de difuziune și nu poate fi explicată prin sărăcirea soluției.

Mai tîrziu s-a constatat că astfel de fenomene apar și la depunerea unei serii de metale pe electrodul picător de mercur.

Depuneri spongioase la densități mici de curent. Unele metale au tendința de a se depozita în formă de burete la densități mici de curent. Cazul cel mai tipic este depunerea zincului din băile de zincați.

La formarea depozitului spongios de zinc se observă o serie de particularități. La început depozitul este neted și numai după un timp oarecare (15—20 min) apar focare pe locuri izolate ale catodului, sub forma unor puncte afînate, de culoare închisă pînă la neagră; numărul și dimensiunile lor cresc treptat, întinzîndu-se pe întreaga suprafață a cristalului.

Apariția acestor depozite în formă de burete nu se poate explica prin degajarea concomitentă a hidrogenului și alcalinizarea stratului catodic, care, după cum s-a arătat, favorizează formarea depozitelor spongioase, deoarece descărcarea zincului are loc fără eliminare vizibilă de hidrogen, cu un randament de curent aproape 100%.

Depozitele spongioase apar independent de concentrația electrolitului, de temperatură, de agitare sau de adaosuri organice. Caracterul depozitului se schimbă brusc dacă se adaugă electrolitului cantități mici de săruri de mercur (0,1—0,2 g/l Hg), de staniu (0,25—0,5 g/l Sn) sau de plumb (peste 0,05 g/l Pb) sau dacă se folosesc anozi care conțin aceste metale.

De asemenea, se observă că folosind un anod de platină și un electrolit preparat prin dizolvarea oxidului de zinc pur în hidroxid alcalin, focarele spongioase nu apar sau apar mai greu, pe cînd cu un electrolit preparat prin dizolvarea anodică a zincului sau prin folosirea unui anod de zinc se favorizează apariția focarelor. Afară de aceasta, se constată că focarele au tendința să apară la zona de contact aer-soluție.

După N. T. Kudriavțev, cauza depozitului în formă de burete se datorește particulelor extrem de mici, submicronice, de oxid de zinc sau zinc oxidat incomplet, care găsindu-se în soluție se depun pe suprafața catodului formînd germenii creșterii anarhice a rețelei cristaline metalice. Adaosurile de Hg, Sn, Pb împiedică formarea acestor focare, deoarece avînd un potențial normal mai pozitiv oxidează particulele de zinc pînă la zinc bivalent. Apariția preferențială a focarelor la zona de contact aer-soluție se poate explica prin formarea elementelor locale de aerație diferențială, cînd din zonele anodice se pot desprinde particule submicronice de zinc.

C. PUTEREA DE PĂTRUNDERE

Prin *putere de pătrundere* sau *capacitate de dispersie* se înțelege proprietatea soluției unui electrolit, datorită căreia pe un catod de formă neregulată se poate obține un depozit de metal relativ uniform și omogen. La depunerea metalelor, chiar dacă cei doi electrozi sînt drepți și de dimensiuni egale, însă secțiunea electrolizorului este mai mare decît suprafața electrozilor, marginile lor vor funcționa mai intens decît centrul. Se știe că la rafinarea cuprului anozii se consumă mai repede la margine, iar catozii cresc mai repede pe margini decît în centru.

În unele băi, distribuția neregulată a curentului este extrem de pronunțată. În fig. 140 este reprezentată distribuția densității de curent, în A/dm², pe un catod drept, într-o baie de cromare.

Densitatea inegală a curentului influențează nu numai grosimea depozitului, ci și structura lui. Din această cauză pe diferitele sectoare ale catodului se pot forma depozite de structură diferită. Acest lucru se manifestă mai ales la cromare, deoarece cromul formează depozite dense și lucioase numai într-un interval foarte îngust al densităților de curent. De asemenea, densitatea mărită a curentului la marginile catozilor determină adesea apariția depozitelor cu o structură dendritică sau spongioasă.

O distribuție și mai neregulată a densității de curent și a grosimii depozitului trebuie să se obțină pe catozi de formă complicată. Fig. 141 reprezintă distribuția liniilor de curent și a liniilor echipotențiale pe

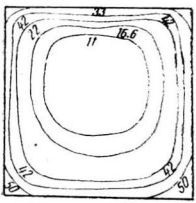


Fig. 140. Distribuția densității de curent pe un catod drept, la cromare. Densitatea medie de curent 22 A/dm².

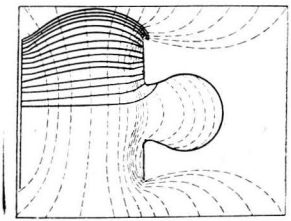


Fig. 141. Liniile echipotențiale și liniile de curent pe un catod profilat.

un catod profilat. Liniile de curent sînt concentrate pe porțiunile proeminente ale catodului, adică în punctele apropiate de anod.

Factorii cei mai importanți care influențează puterea de pătrundere a unei băi de electroliză sînt: a) forma geometrică a catodului și a anodului, cum și distribuția *inițială* a liniilor de curent; b) polariza-

rea catodică; c) conductivitatea soluției de electrolit și d) randamentul de curent ca funcție a densității curentului.

Diferitele porțiuni cu asperități de pe suprafața catodului se comportă, în primă aproximație, ca și cum ar fi catozi izolați, la distanțe diferite de suprafața anodului. Dacă se consideră volumul soluției format din coloane paralele de electrolit, cu o secțiune constantă, intensitatea curentului în diferitele secțiuni este invers proporțională cu rezistența electrică $R = \rho \frac{l}{S}$ a coloanei respective:

$$\frac{I_a^\circ}{I_d^\circ} = \frac{R_d}{R_a} \tag{11}$$

în care I_a° și I_d° sînt intensitățile *inițiale* de curent pe catodul mai apropiat, respectiv mai îndepărtat, adică intensitățile de curent în absența polarizării (de exemplu folosirea curentului alternativ), iar R_a și R_d — rezistențele coloanelor respective.

Deoarece la trecerea curentului continuu polarizarea reduce intensitatea curentului de pe catodul apropiat într-o măsură mai mare decît pe cel mai îndepărtat și deoarece randamentul de curent este o funcție a densității de curent, raportul M_a/M_d între cantitățile de metal depuse în unitatea de timp pe catodul apropiat, respectiv îndepărtat, diferă în general de raportul I_a° / I_d° al intensităților de curent inițiale.

Puterea de pătrundere T se determină ca o abatere a distribuției metalului de la distribuția inițială a curentului, exprimată în procente:

$$T = \frac{\frac{I_a^\circ}{I_d^\circ} - \frac{M_a}{M_d}}{\frac{I_a^\circ}{I_d^\circ}} \cdot 100. \tag{12}$$

Influența polarizării catodice asupra puterii de pătrundere. În fig. 142 se arată influența polarizării catodice asupra puterii de pătrundere. Aceasta este cu atît mai bună, cu cît este mai mare diferența de potențial $e_d - e_a$, adică diferența dintre potențialul catodului îndepărtat și potențialul catodului mai apropiat, pentru aceeași distribuție a curentului. La I_a/I_d, f.e.m. exterioară aplicată rămînînd obligatoriu constantă, micșorarea automată a căderii ohmice IR și, prin urmare, micșorarea densității de curent pe porțiunea catodică cu potențialul mai negativ va fi cu atît mai accentuată, cu cît este mai mare diferența $e_d - e_a$. Din fig. 142 rezultă

$$(e_{d\,II} - e_{d\,II}) > (e_{d\,I} - e_{a\,I})$$

și anume diferența este cu atît mai mare, cu cît curba de polarizare este mai lină, adică cu cît crește mai repede polarizarea catodică cu densitatea de curent.

De aceea, toți factorii care măresc polarizarea catodică, ca de exemplu temperatura scăzută, adaosuri de substanțe superficial-active,

activitatea scăzută a ionilor prin formare de complecși etc., îmbunătățesc puterea de pătrundere.

Influența conductivității soluției asupra puterii de pătrundere. Mărirea conductivității electrolitului reduce căderea ohmică din electrolit și îmbunătățește puterea de pătrundere, dacă simultan nu se reduce polarizarea catodică. Cu cît este mai mic rolul rezistenței ohmice și cu cît este mai mare rolul polarizării în căderea totală a tensiunii, cu atît este mai bună puterea de pătrundere. Conductivitatea băilor care se utilizează în galvanostegie este, de obicei, atît de mare, încît nu are o influență hotărîtoare asupra puterii de pătrundere.

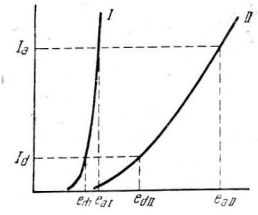


Fig. 142. Influența polarizării catodice asupra puterii de pătrundere.

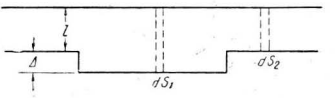


Fig. 143. Influența conductivității asupra puterii de pătrundere.

În cazul unor scheme simplificate, cele spuse mai sus se pot exprima în relații cantitative. Se consideră un catod cu profilul reprezentat în fig. 143, adică cu o adîncitură largă în comparație cu adîncimea lui Δ și cu distanța dintre electrozi. Fie dS_1 și dS_2 două elemente ale suprafeței catodului, egale cu unitatea, unul în adîncitură, iar altul pe suprafața netedă, la o distanță suficient de mare de marginile adîncituriii. În aceste condiții liniile de curent pe suprafața elementelor de catod sînt perpendiculare și se pot calcula ușor variațiile de potențial pe traseul lor. Se notează cu e_A saltul de potențial pe suprafața anodului (considerat nepolarizabil); cu e_{C_1} și e_{C_2} — saltul de potențial total (potențialul reversibil + polarizare) pe suprafața catodului pe porțiunile dS_1, respectiv dS_2; cu I_1 și I_2 — densitățile de curent corespunzătoare, iar cu ρ — rezistivitatea soluției.

Tensiunea de electroliză V fiind constantă, indiferent de traseu, și egală cu

$$V = IR + e_A - e_C,$$

rezultă

$$I_1(l + \Delta)\rho + e_A - e_{C_1} = I_2 l\rho + e_A - e_{C_2} \qquad (13)$$

Valoarea e_{C_2} se poate exprima cu ajutorul lui e_{C_1} dacă se cunoaște dependența dintre e_{C_1} și I. În cazul unei diferențe mici de densități de curent se poate scrie

$$e_{C_2} = e_{C_1} - \frac{\partial e_C}{\partial I}(I_2 - I_1) \qquad (14)$$

și înlocuind în relația (13) se obține

$$I_1(l+\Delta)\rho + e_A - e_{C_1} = I_2 l\rho + e_A - e_{C_1} + \frac{\partial e_C}{\partial I}(I_2 - I_1) \tag{15}$$

sau

$$I_1\Delta\rho = (I_2 - I_1)l\rho + \frac{\partial e_C}{\partial I}(I_2 - I_1) \tag{16}$$

respectiv

$$\frac{I_2 - I_1}{I_1} = \frac{\Delta\rho}{l\rho + \frac{\partial e_C}{\partial I}} = \frac{\Delta}{\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial e_C}{\partial I} + l} \tag{17}$$

Din relația (17) rezultă că variația relativă a distribuției reale a curentului și, prin urmare, și variația relativă a grosimii depozitului, egală cu $\frac{I_2 - I_1}{I_1}$, depinde de raportul dintre polarizarea catodică $\frac{\partial e_C}{\partial I}$ și rezistivitatea soluției. Dacă acest raport este mic în comparație cu l, adică $\frac{1}{\rho}\frac{\partial e_C}{\partial I} \ll l$, cum se întîmplă în cazul electroliților cu rezistivitate mare și polarizare neglijabilă, acest termen se poate neglija în relația (17) și se obține

$$\frac{I_2 - I_1}{I_1} \approx \frac{\Delta}{l}. \tag{18}$$

În acest caz, distribuția curentului depinde de rezistența ohmică pe traseul lui și mărimea $\frac{I_2 - I_1}{I_1}$ ia valoarea maximă posibilă. În acest caz, puterea de pătrundere este foarte slabă.

Din contră, cu cît raportul $\frac{1}{\rho}\frac{\partial e_C}{\partial I}$ este mai mare în comparație cu l, cu atît $\frac{I_2 - I_1}{I_1}$ este mai mic și cu atît puterea de pătrundere este mai bună.

Mărimea $\frac{1}{\rho}\frac{\partial e_C}{\partial I}$, care se măsoară în unități de lungime, poate fi considerată ca o măsură a puterii de pătrundere. Distribuția liniilor de curent nu depinde însă de valoarea absolută a lui $\frac{1}{\rho}\frac{\partial e_C}{\partial I}$, ci de raportul acestei mărimi față de mărimile l și Δ care determină forma geometrică a sistemului. Cu cît l și Δ sînt mai mari, raportul lor rămînînd constant, cu atît mărimea $\frac{1}{\rho}\frac{\partial e_C}{\partial I}$ trebuie să fie mai mare, pentru a asigura aceeași distribuție uniformă a curentului. Aceasta rezultă din relația (17) scrisă sub forma

$$\frac{I_2 - I_1}{I_1} = \frac{\frac{\Delta}{l}}{\frac{1}{\rho\cdot l}\frac{\partial e_C}{\partial I} + 1}. \tag{19}$$

Relațiile cantitative obținute pentru modelul geometric ales, extrem de simplificat, devin mult mai complexe în cazul unui profil mai neregulat. Totuși, se poate arăta că și în aceste cazuri puterea de pătrundere este determinată de o relație dintre mărimea $\frac{1}{\rho}\frac{\partial^2 C}{\partial l}$ și o lungime oarecare, care depinde de dimensiunile liniare și de forma geometrică a sistemului.

Influența randamentului ca funcție a densității de curent. Considerațiile de mai sus se complică și mai mult prin rolul randamentului de curent. Dacă randamentul de curent scade prin mărirea densității de curent, puterea de pătrundere este mai bună, deoarece cu cît raportul dintre randamentul de curent pe catodul mai apropiat η_a și pe cel mai îndepărtat η_d este mai mic, cu atît distribuția metalului

$$\frac{M_a}{M_d} = \frac{I_a}{I_d} \cdot \frac{\eta_2}{\eta_1} \tag{20}$$

este mai uniformă. Aceasta se întîmplă la depunerea metalelor cu un potențial de descărcare puțin mai pozitiv decît al hidrogenului și cînd la o densitate mare de curent începe degajarea hidrogenului, iar randamentul de curent al metalului scade.

Cazul contrar are loc la depunerea metalelor cu un potențial de descărcare mai negativ decît al hidrogenului, cînd la densități de curent mici se degajă de preferință hidrogenul. Un caz tipic este cel al băilor de cromare, unde randamentul de curent al cromului crește foarte mult cu creșterea densității de curent și baia posedă o putere de pătrundere foarte slabă.

D. ELECTROGRAVIMETRIA

Principiul analizei electrogravimetrice constă în extragerea cantitativă a ionilor de metal din soluție, prin electroliză. Prin alegerea convenabilă a electrolitului, a tensiunii de electroliză și a densității de curent și prin conducerea electrolizei un timp suficient de îndelungat, metalul poate fi depus cantitativ pe catod. Creșterea în greutate a catodului reprezintă greutatea metalului depus.

Metalul depus pe catod nu este întotdeauna un corp simplu; el poate fi depus citeodată sub formă de oxid (de exemplu U_3O_8 sau Mo_2O_3). De asemenea, metalul poate fi depus la catod sub formă de amalgam; metoda se utilizează în special la metalele cu un potențial normal mai negativ decît al hidrogenului. În alte cazuri, metalul este depus sub formă de oxid la anod. Astfel, plumbul este dozat de obicei sub formă de PbO_2 la anod.

Factorii care joacă un rol hotărîtor la dozările electrogravimetrice sînt: tensiunea de electroliză, densitatea de curent, caracterul și concentrația soluției de electrolit.

Tensiunea de electroliză. Pentru ca electroliza să aibă loc trebuie să se aplice o tensiune E, egală cu

$$E = IR + e_A - e_C + \eta_A + \eta_C,$$

unde simbolurile au semnificațiile cunoscute.

Potențialul și polarizarea anodică practic nu se modifică în timpul electrolizei. Modificări importante suferă însă potențialul catodic, care devine din ce în ce mai negativ în timpul electrolizei; la o concentrație a ionilor egală cu zero, potențialul de descărcare ar trebui să fie infinit. În realitate, concentrația ionilor de metal nu poate ajunge la zero, ci are o valoare finită, deoarece în soluție rămîne o cantitate de ioni de ordinul a 10^{-6} ioni-g/l; la aceasta se mai adaugă polarizarea de concentrație, care este apreciabilă la concentrațiile mici ale ionilor, deci spre sfîrșitul electrolizei. În sfîrșit, soluția conține și alți electroliți, introduși pentru a mări conductivitatea soluției de electrolit, și în orice caz ioni de hidrogen care, îndată ce potențialul lor de descărcare a fost atins, încep să se descarce.

Densitatea de curent. Se recomandă ca densitatea de curent să fie cît mai mare, pentru a reduce durata electrolizei la minim. Ea este însă limitată prin apariția polarizării de concentrație. Se știe că în apropiere de valoarea densității de curent limită, potențialul de descărcare se deplasează brusc spre valori mai negative; dacă soluția conține și alți cationi, și în orice caz ioni de hidrogen, îndată ce potențialul lor de descărcare este atins, ei se descarcă simultan pe catod și structura depunerii este de calitate inferioară.

Pentru un catod staționar valoarea densității de curent limită este dată de relația

$$I_d = \frac{zFD}{(1 - n_c)\delta} c,$$

în care z, n_c, D și c reprezintă valența, numărul de transport, coeficientul de difuziune și concentrația electrolitului. După cum se vede din relația de mai sus, cu cît coeficientul de difuziune D și numărul de transport al ionului sînt mai mari și cu cît grosimea stratului de difuziune δ este mai mică, cu atît valoarea densității de curent I_d este mai mare.

Mărirea coeficientului de difuziune se face prin încălzirea soluției. Coeficientul de temperatură al lui D este aproximativ același ca și coeficientul de temperatură al conductivității electrice, adică de circa 2% pe grad. Adeseori temperatura prea ridicată nu este însă recomandabilă, deoarece se formează depozite cu structură necorespunzătoare sau duce la pierderi de curent inutile.

Cu cît numărul de transport al ionilor care se depun este mai mare, cu atît ei se mișcă mai repede și cu atît mai repede completează pierderile faradice, adică pierderile din imediata vecinătate a catodului. În electrogravimetrie, aproape totdeauna se adaugă soluției electroliți străini, atît pentru mărirea conductivității, cît și pentru îmbunătățirea structurii depozitului catodic. Prin aceasta, fracțiunea

din transportul curentului care corespunde ionului depus se micşorează simţitor. Valoarea numărului de transport, în ceea ce priveşte durata electrolizei, are însă o influenţă mai mică, deoarece la completarea pierderilor din imediata vecinătate a catodului rolul hotărîtor îl are difuziunea şi nu migrarea ionilor.

Scăderea grosimii stratului de difuziune δ se face prin agitarea soluţiei. Agitarea se poate face prin barbotarea unui gaz, prin agitarea soluţiei cu ajutorul unui agitator de sticlă sau prin rotirea electrozilor, şi anume a anodului în formă de spirală sau a catodului în formă de sită sau disc. Rotirea catodului are efectul cel mai mare asupra reducerii grosimii stratului de difuziune, şi anume cu atît mai mare, cu cît numărul de rotaţii pe secundă este mai mare.

În cazul unui electrod rotativ în formă de disc, densitatea curentului limită, în A/cm^2, este dată de relaţia

$$I_d = 3{,}33\ zFcD^{2/3}\nu^{1/2}, \qquad (21)$$

în care ν este numărul de rotaţii ale electrodului-disc pe secundă.

Prin ridicarea temperaturii şi mai ales prin rotirea catodului se poate mări densitatea de curent şi deci se poate scurta durata electrolizei, fără a provoca depunerea simultană a altor ioni (de exemplu a hidrogenului) sau formarea unui depozit de calitate inferioară. Această tehnică, întrebuinţată astăzi curent în toate laboratoarele, se numeşte „electroliză rapidă".

Soluţia de electroliză. Soluţia supusă electrolizei trebuie să fie astfel aleasă, încît să nu dea naştere la reacţii secundare sau la procese de electrod care să împiedice depunerea normală a metalului la catod.

Se recomandă ca ionul metalic să fie la valenţa sa maximă, deoarece depozitele catodice obţinute în aceste condiţii sînt în general de calitate mai bună; ionul la valenţa sa maximă acţionează ca oxidant, anihilînd acţiunea hidrogenului la catod.

Se preferă ca sarea metalului dozat să fie un sulfat, deoarece descărcarea anionului SO_4^{2-} produce mai puţine reacţii secundare şi inconveniente decît ionul Cl^- al unei cloruri sau ionul NO_3^- al unui azotat.

Se evită soluţiile prea concentrate, care ar da un depozit catodic de grosime foarte mare, neaderent şi ar include impurităţi. Concentraţia de 0,1—0,5 g metal la 200 ml soluţie este îndeosebi întrebuinţată.

Un factor important este aciditatea soluţiei, deoarece de concentraţia ionilor de hidrogen depinde de multe ori calitatea şi randamentul de curent al depozitului de metal. În special, la dozarea metalelor cu un potenţial normal mai negativ decît al hidrogenului se întrebuinţează un mediu alcalin sau un mediu de acizi organici puţin disociaţi. Metalele ca plumbul, staniul, cadmiul, care dau supratensiuni mari pentru hidrogen, se pot depune, după cum s-a arătat, în mediu acid.

Aparatura şi metoda de lucru. Aparatura folosită în electrogravimetrie este în principiu identică cu cea întrebuinţată în orice electro-

liză. Aparate speciale sînt electrozii și stativul de electroliză cînd se efectuează „electroliza rapidă".

Electrozii trebuie confecționați dintr-un metal complet inatacabil; se folosesc electrozi de platină și, în special, de platin-iridiu, care sînt mult mai rigizi și în general sînt neatacabili, atît la anod cît și la catod.

Deși electrozii de platină și de platin-iridiu corespund mai bine pentru scopuri electrogravimetrice, în unele cazuri și ei pot fi atacați; în special, în soluții care conțin acid fluorhidric, platina este puter-

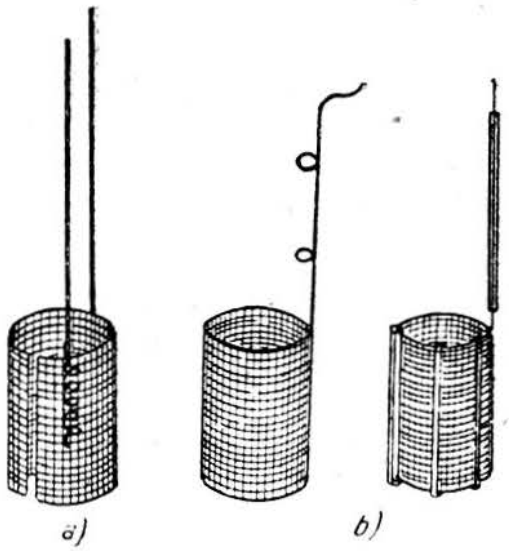


Fig. 144. Tipuri de electrozi.

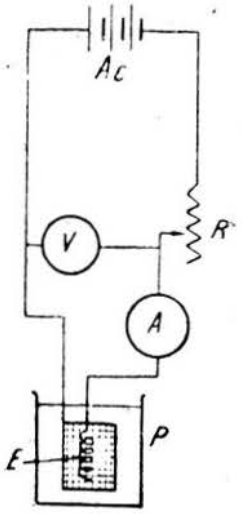


Fig. 145. Schema aparatului pentru analiza electrogravimetrică:

Ac — acumulator; *A* — ampermetru; *E* — electrod; *P* — pahar; *R* — rezistență; *V* — voltmetru.

nic atacată la anod. De asemenea, cînd se depune la catod un metal cu care platina poate da aliaje sau combinații, de exemplu Hg, Zn, Cd, Sb și Sn, se recomandă acoperirea prealabilă a electrodului cu un metal adecvat, de exemplu Cu sau Ag.

Forma electrozilor poate fi foarte diferită (fig. 144). Astăzi se întrebuințează în special electrozii Winkler, la care catodul este o sită de platină în formă de cilindru, iar anodul o spirală de platină (fig. 144, *a*), sau electrozii Fischer, care constau din doi electrozi din sită de platină în formă de cilindru, concentrici (fig. 144, *b*).

Schema aparatului pentru analiza electrogravimetrică este reprezentată în fig. 145. Sursa de curent *Ac* este o baterie de acumulatoare de o capacitate convenabilă, sau un redresor de curent . Rezistența *R* (de 50—100 Ω) permite reglarea intensității curentului, respectiv a tensiunii de electroliză.

În montaj se mai află ampermetrul *A* (0—10 A) și voltmetrul *V* (0—10 V), pentru citirea intensității și a tensiunii. Paharul *P* conține soluția de analizat în care se introduc apoi electrozii *E*, după o curățire, uscare și cîntărire prealabilă.

Se încălzește soluția la temperatura indicată de metoda de lucru, și se reglează cu ajutorul rezistenței *R* intensitatea curentului la valoarea corespunzătoare. Se continuă electroliza pînă cînd metalul din

soluție se depune cantitativ pe catod. Aceasta se poate controla fie cu ajutorul unui reactiv sensibil care se adaugă la o cantitate mică de soluție scoasă cu o pipetă de 1 ml, fie prin adăugare de apă distilată, mărind volumul soluției din pahar și observînd apoi dacă pe tija catodului, introdus din nou în soluție, se mai depune metal.

Cînd depunerea este completă, catodul se spală fără a întrerupe curentul, pentru a evita redizolvarea și oxidarea metalului.

După aceea se scot cu grijă electrozii din pahar, se întrerupe curentul și catodul se usucă la etuvă la 105°C; în anumite cazuri, de exemplu la dozarea plumbului sub formă de PbO_2, uscarea se face la o temperatură ce depășește 105°C.

Separarea metalelor. În cele mai multe cazuri se folosesc soluții care conțin mai mulți ioni metalici. Ionii a două metale prezente în soluție pot fi separați prin electroliză dacă potențialul de descărcare necesar pentru a precipita ultimele cantități din metalul cel mai ușor de depus este inferior potențialului de descărcare necesar pentru a depune ionii celuilalt metal la concentrația existentă. Dacă potențialele inițiale de separare a două metale diferă cu cel puțin 0,2 V, atunci primul metal va fi separat din soluție aproape complet, cu o eroare de determinare mai mică de 0,1%, înainte de a începe separarea celuilalt metal.

În practică se cunosc trei metode de separare electrolitică a metalelor: 1) separarea prin reacția mediului; 2) separarea prin controlul potențialului catodic și 3) separarea prin formare de ioni complecși.

1. *Separarea prin reacția mediului.* Această metodă folosește ca mijloc de separare descărcarea la catod a ionilor de hidrogen. Descărcarea hidrogenului, care nu lasă urme ponderabile pe catod, folosește la reglarea automată a separării. Condiția pentru ca să se poată aplica această metoda este ca, la o anumită concentrație de ioni H^+ (pentru un *p*H dat), un metal să fie precipitabil, fără a precipita celelalte metale.

În mediu acid, toate metalele cu potențiale de descărcare mai negative decît al hidrogenului nu se vor depune sau se vor depune foarte greu; metalele ai căror ioni au potențialele de descărcare mai pozitive decît al hidrogenului, se vor depune foarte ușor. Acesta este principiul unei metode simple și comode pentru separarea cantitativă prin electroliză a mai multor metale.

O aplicație practică interesantă a acestei metode este separarea cadmiului de zinc.

Afară de descărcarea ionilor H^+, metoda separării prin reacția mediului poate fi extinsă și la descărcarea altor ioni, cu condiția ca descărcarea să nu lase urme ponderabile pe catod și potențialul de descărcare al ionului să se situeze între potențialele de descărcare ale celor două metale care trebuie separate. Astfel, în prezența unui nitrit alcalin sau a unei sări ferice în exces, argintul poate fi separat de cupru și de celelalte metale cu potențiale mai negative.

2. *Separarea prin controlul potențialului catodic.* Această metodă, introdusă de Sand (1907), constă în efectuarea electrolizei la un potențial catodic constant, făcînd să varieze în timp numai intensitatea curentului.

În acest scop se adaugă la instalațiile obișnuite de electroliză un electrod de comparație *E*, de exemplu de calomel, și se determină diferența de potențial dintre electrodul de comparație *E* și catodul *C*. Deoarece în acest circuit auxiliar nu trebuie să treacă decît un curent de intensitate neglijabilă sau nul, diferența de potențial se măsoară fie cu ajutorul unui milivoltmetru la care se leagă în serie o rezistență cu valoare mare (de exemplu 20 000 Ω), sau, mai bine, cu ajutorul unui montaj în opoziție. Fig. 146 reprezintă cazul acesta din urmă.

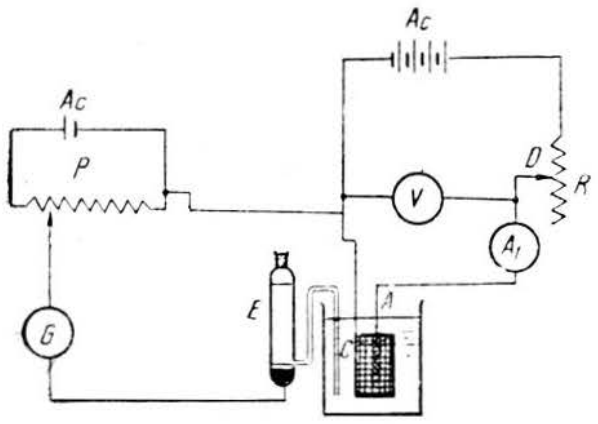


Fig. 146. Schema instalației de electroliză cu potențialul catodic controlat:
Ac — acumulator; *A* — anod; *C* — catod; *D* — cursor; *E* — electrod de comparație; *P* — potențiometru; *V* — voltmetru; A_1 — ampermetru; *R* — rezistență de reglare; *G* — instrument de zero.

Cunoscînd limitele între care trebuie menținut potențialul catodic pentru ca metalul de dozat (cu potențialul de descărcare cel mai jos) să se depună singur și complet, se controlează și se reglează potențialul catodic cu ajutorul cursorului *D*, menținîndu-l între aceste limite în tot timpul electrolizei. Dacă nu se mai depune metal, ceea ce se poate constata fie prin scăderea intensității curentului la valori foarte mici în cazul cînd nu are loc o descărcare parazită de hidrogen, fie cu ajutorul unui reactiv de sensibilitate adecvată, se întrerupe electroliza.

După spălare, uscare și cîntărire se poate depune metalul următor, ridicînd convenabil potențialul catodic.

Dată fiind necesitatea controlului permanent al potențialului catodic, metoda separării prin potențial controlat se practică sub forma de electroliză rapidă, cu agitarea puternică a soluției.

Metalele cu potențialele de descărcare foarte apropiate nu pot fi separate nici prin această metodă; ținînd seamă de potențialul lor de descărcare, metalele pot fi clasate în mai multe grupe:

Grupa I: mercur, argint
Grupa II: bismut, arsen, antimoniu, cupru
Grupa III: plumb, staniu
Grupa IV: cadmiu
Grupa V: nichel, cobalt, zinc.

Metalele din două grupe diferite pot fi separate prin metoda potențialului controlat, nu însă și cele din aceeași grupă.

3. *Separarea prin formare de ioni complecși.* Dacă potențialele de descărcare a două metale sînt atît de apropiate încît nu este posibilă o separare prin metodele descrise mai sus, se poate trece unul din cei doi ioni într-un ion complex, mai mult sau mai puțin stabil. Prin aceasta

potențialul lui de descărcare se deplasează spre valori mai negative, ca o urmare a scăderii activității ionilor liberi din soluție.

Astfel, la electroliza unei soluții care conține o sare de cupru și una de bismut, cele două metale se vor depune simultan. Dacă se adaugă soluției o cianură alcalină, ionii de cupru se complexează și potențialul lor de descărcare se deplasează spre valori mai negative. Dacă pentru menținerea bismutului în soluție se adaugă acid citric sau tartric, atunci adăugarea cianurii influențează foarte puțin potențialul de descărcare al acestui metal. În aceste condiții devine posibilă o separare cantitativă a bismutului de cupru.

La electroliza unei soluții care conține ioni de cupru și antimoniu, aceste două metale se vor depune simultan. Dacă se adaugă însă soluției, după oxidarea antimoniului la valența maximă, acid fluorhidric, se formează ionul complex fluoroantimonic, foarte stabil, și potențialul de descărcare al antimoniului se deplasează atît de mult spre valori mai negative, încît devine foarte ușoară separarea lui de cupru.

Un alt exemplu este sistemul cupru-cadmiu. Potențialele lor de descărcare sînt destul de depărtate pentru a putea separa cu ușurință întîi cuprul și apoi cadmiul. Dacă se lucrează însă în mediu de cianură de potasiu la o concentrație convenabilă, ordinea de depunere se inversează și se depune întîi cadmiul singur și apoi cuprul, la un potențial mai negativ, deoarece disocierea cianurii de cupru este cu mult mai slabă decît a cianurii de cadmiu și deci complexul cu cupru este mai stabil decît în cazul cadmiului.

Citeodată, stabilitatea ionului complex este atît de mare, încît proprietățile sale sînt complet mascate și nu se mai depune electrolitic. Astfel, ionii stanici, în mediu fluorhidric, sînt trecuți în ioni complecși care nu se mai pot descărca la catod.

Semimicroelectroliza. Electroliza este foarte adecvată ca metodă de separare și dozare în semimicroanaliză. Se utilizează electrozi de dimensiuni mici (fig. 147). Vasul de electroliză este astfel dimensionat, încît se poate opera cu cantități de 0,5 — 5 mg element, iar cîntărirea se face cu o precizie de 0,01 mg.

Electroliza cu catod de mercur. Metoda este folosită atît pentru depunerea unor ioni care nu se depun pe electrozi de platină, cît și pentru anumite separări.

La descărcarea metalelor pe catod de mercur trebuie să se țină seamă de următorii doi factori:

— marea supratensiune a hidrogenului pe catodul de mercur, a cărei valoare, în cazul unei densități de curent de 10 mA/cm^2, ajunge la 1,16 V și

— capacitatea metalelor de a da amalgame cu mercur, ceea ce duce la depolarizarea procesului catodic, potențialul de descărcare al metalului deplasîndu-se spre valori mai pozitive.

Astfel se pot electroliza sărurile metalelor din grupa întîi și a doua principală, de exemplu de sodiu, potasiu, bariu etc., cu formare de amal-

game foarte diluate, care apoi se descompun cu apă, formînd hidroxidul respectiv. Hidroxidul se titrează apoi cu un acid.

Electroliza cu catod de mercur se utilizează, de asemenea, pentru separarea anumitor elemente, în special la analiza oţelurilor. Se pot astfel separa mari cantităţi de fier.

Cu un curent cu intensitatea de 4 — 6 A, într-un aparat de laborator, se poate depune 1 g cupru sau fier în 35 — 45 min.

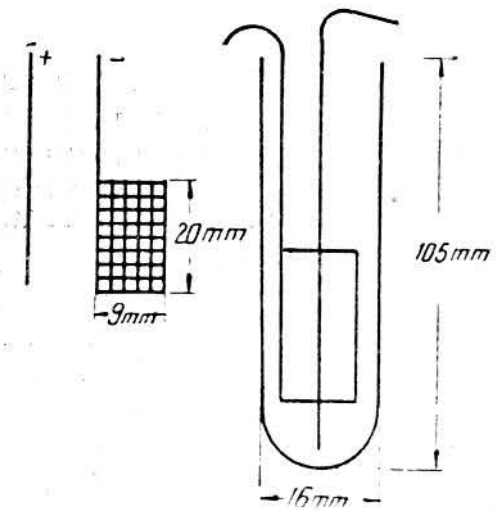


Fig. 147. Electrozi pentru semimicroelectroliză.

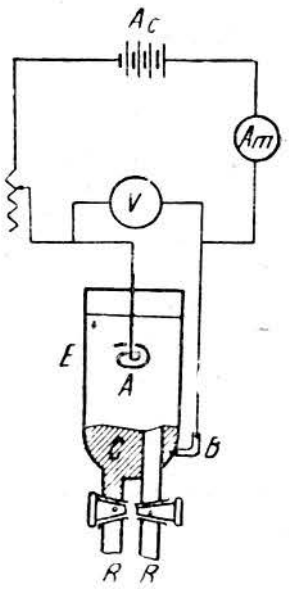


Fig. 148. Schema instalaţiei pentru electroliza cu catod de mercur:
C — catod; *A* — anod; *E* — vas de electroliză; *R* — robinete de scurgere; *Ac* — acumulator; *Am* — ampermetru; *V* — voltmetru; *B* — contact.

Astfel se pot separa dintr-un mediu de H_2SO_4 0,1 n următoarele elemente: Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Ga, Ge, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cr, Mo, Pb, Bi, As, Se, Te, Re, Os, Tl, Hg, Au, Pt, Ir, Rb şi Pd, iar în soluţie rămîn Be, P^{V}, V, pămînturile rare, Al, Ti, Zr, U şi B^{III}.

Metalele sub formă de amalgam pot fi trecute din nou în soluţie prin oxidare controlată, deoarece mercurul prezintă un potenţial de dizolvare puternic pozitiv.

Dispozitivul pentru electroliza cu catod de mercur este reprezentat în fig. 148. În vasul de electroliză *E* se toarnă un strat de mercur care serveşte drept catod, legătura cu sursa de curent fiind stabilită cu ajutorul unui contact *B*. Robinetele *R, R* servesc la scurgerea soluţiei şi a mercurului. Deasupra mercurului, în soluţie, se aşază anodul *A* de platină, în formă de spirală. Se utilizează de obicei intensităţi de curent de 4 — 6 A şi tensiuni de 7 — 8 V. În unele cazuri, soluţia se agită prin rotirea anodului, sau cu ajutorul unui agitator.

Electroliza internă. Dacă în soluţia sării metalului de dozat se introduc doi electrozi scurtcircuitaţi, din platină, respectiv dintr-un metal oarecare mai puţin nobil, se obţine un element galvanic, de exemplu

$$-\,Zn \mid Cu\,SO_4 \mid Pt\,+$$

Prin scurtcircuitare, acest element va debita curent; la electrodul negativ va avea loc un proces de oxidare

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\varepsilon,$$

iar la electrodul pozitiv, un proces de reducere

$$Cu^{2+} + 2\varepsilon \rightarrow Cu$$

În condiții favorabile, cuprul din soluție se va depune cantitativ pe electrodul de platină, sub forma unui depozit compact și aderent.

În comparație cu metoda obișnuită de electroliză, electroliza internă prezintă următoarele avantaje:

1) simplitatea instalației și eliminarea necesității unei surse de curent continuu;

2) posibilitatea de a separa cationii care sînt greu de separat în condițiile electrolizei obișnuite;

3) lipsa altor procese de oxidare, afară de dizolvarea anodului, ceea ce simplifică în mare măsură electroliza.

Prin alegerea corespunzătoare a mediului și a anodului se poate obține o separare foarte precisă a multor elemente. Pentru aceasta, anodul trebuie astfel ales, încît potențialul lui de dizolvare să se găsească între potențialele de descărcare ale celor două metale de separat, asigurînd însă depunerea completă a metalului cu potențialul de descărcare mai pozitiv.

Astfel, la separarea cuprului de zinc, în mediu neutru, se va alege un anod de nichel, deoarece

$$e_{Ni} < e_{Cu} \text{ și } e_{Ni} > e_{Zn}$$

Această separare se poate face și în mediu de tartrat de amoniu, luînd drept anod aluminiul, deoarece în acest mediu

$$e_{Al} < e_{Cu} \text{ și } e_{Al} > e_{Zn}$$

Metoda electrolizei interne are însă dezavantajul că nu se pot depune decît cantități relativ mici de metale. Aceasta se datorește faptului că la concentrații care depășesc o anumită limită (de exemplu, la cupru 10 mg/100 cm^3, iar la zinc 8 mg/100 cm^3) apare fenomenul cementării, adică depunerea metalului direct pe anod, din care cauză se obțin rezultate mult mai mici decît valorile reale.

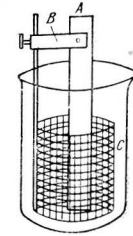


Fig. 149. Dispozitiv pentru electroliză internă.

Pentru a evita acest fenomen, anodul se acoperă cu o peliculă de protecție, de exemplu de colodiu; în acest mod se poate lucra cu concentrații mult mai mari ale metalului de dozat.

De asemenea, se poate folosi o diafragmă poroasă care separă spațiul anodic de cel catodic. Spațiul catodic se umple cu soluția de

analizat, iar cel anodic, cu un electrolit oarecare adecvat. Folosirea diafragmei mărește însă rezistența între electrozi. Recent, B. Sagortschew și colaboratorii au reușit să depună cantitativ cu ajutorul unui astfel de dispozitiv cantități de metal pînă la 0,5 g.

Fig. 149 reprezintă dispozitivul pentru electroliza internă fără diafragmă; *C* este catodul de platină, iar *A* — anodul din metalul adecvat, de exemplu din zinc, prevăzut cu o peliculă de protecție ce se realizează prin scufundarea anodului de 2 — 3 ori în soluție de colodiu. Cei doi electrozi sînt scurtcircuitați cu ajutorul clemei *B*. O atenție deosebită trebuie dată contactelor dintre anod și catod, care trebuie curățite foarte minuțios, precum și purității metalului din care este confecționat anodul, spre a evita fenomenul cementării.

CAPITOLUL XV

DIZOLVAREA ANODICĂ A METALELOR

A. GENERALITĂȚI

Procesul anodic pe electrozi de metal este funcție de natura metalului și de condițiile de electroliză. În general, se pot ivi următoarele cazuri:

1) Anodul este un metal care prin dizolvare formează un singur fel de cationi, de exemplu dizolvarea anodică a argintului în mediu azotic.

2) Anodul este un metal care prin dizolvare poate forma ioni la diferite grade de oxidare, de exemplu, dizolvarea cuprului (Cu^{+} și Cu^{2+}), a fierului (Fe^{2+} și Fe^{3+}) sau a manganului (Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}, Mn^{6+}, Mn^{7+}).

3) Anodul este un aliaj de două sau mai multe metale.

4) Anodul este un metal insolubil și procesul constă în descărcarea anionilor existenți în soluție, de exemplu anodul de platină, în majoritatea soluțiilor de electrolit.

Cazul întîi este desigur cel mai simplu. Principial, un anod metalic în contact cu ionii săi va începe să se dizolve îndată ce potențialul său va depăși cu o valoare oricît de mică potențialul reversibil

$$e = e^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} .$$

Dizolvarea anodică, de altfel ca și descărcarea catodică, nu decurge complet reversibil, ci prezintă o polarizare mai mult sau mai puțin pronunțată. Aceasta se datorește polarizării de concentrație și, în special, supratensiunii de dizolvare a unor metale. Această supratensiune este neglijabilă la mercur și bismut, ceva mai mare la cupru, zinc și argint, și apreciabilă în cazul fierului, nichelului și cobaltului. Ridicarea temperaturii reduce atît polarizarea de concentrație cît și supratensiunea, în schimb agitarea soluției nu influențează decît polarizarea de concentrație.

Cu creșterea densității de curent potențialul se deplasează spre valori mai pozitive, uneori atît de accentuat, încît se schimbă însuși procesul anodic. Astfel, metalul care la densități mici de curent trece în soluție în formă de ioni de o anumită valență, începe să treacă în soluție sub formă de ioni de altă valență. De multe ori polarizarea este atît de apreciabilă, încît metalul se pasivizează și începe descărcarea parțială sau exclusivă a unui anion existent în soluție.

Dizolvarea metalelor cu formarea de ioni la diferite grade de oxidare. Cînd un metal care poate forma ioni de diferite grade de oxidare, de exemplu Me^{z_1+} și Me^{z_2+}, unde $z_2 > z_1$, este introdus într-o soluție care conține ioni de ambele valențe, se stabilește echilibrul

$$z_1 Me^{z_2+} + (z_2 - z_1) Me \rightleftarrows z_2 Me^{z_1+} \qquad (1)$$

Dacă se notează cu e_1°, e_2° și e_3° potențialele normale ale proceselor

$$Me \rightleftarrows Me^{z_1+} + z_1 \varepsilon \ldots e_1^\circ$$

$$Me \rightleftarrows Me^{z_2+} + z_2 \varepsilon \ldots e_2^\circ$$

$$Me^{z_1+} \rightleftarrows Me^{z_2+} + (z_2 - z_1) \varepsilon \ldots e_3^\circ$$

între ele va fi valabilă relația

$$z_2 e_2^\circ F = z_1 e_1^\circ F + (z_2 - z_1) e_3^\circ F, \qquad (2)$$

deoarece, după principiul întîi al termodinamicii, la trecerea directă de la Me la Me^{z_2+} este necesară aceeași cantitate de energie ca și la oxidarea treptată a lui Me la Me^{z_1+}, iar apoi a lui Me^{z_1+} la Me^{z_2+}.

Din relația (2) rezultă cunoscuta regulă a lui Luther

$$e_2^\circ = \frac{z_1}{z_2} e_1^\circ + \frac{z_2 - z_1}{z_2} e_3^\circ, \qquad (3)$$

după care potențialul de oxidare al metalului la faza superioară de oxidare e_2° este intermediar potențialelor e_1° și e_3°; e_1° este mai mare sau mai mic decît e_3° în funcție de proprietățile electrochimice ale metalului și ale ionilor săi.

Astfel, în cazul fierului valorile potențialelor normale sînt:

$Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2\varepsilon$ $\quad e_1^\circ = -0{,}44$ V

$Fe \rightleftarrows Fe^{3+} + 3\varepsilon$ $\quad e_2^\circ = -0{,}036$ V

$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + \varepsilon$ $\quad e_3^\circ = -0{,}77$ V

În schimb, în cazul cuprului ele au valorile

$Cu \rightleftarrows Cu^{+} + \varepsilon$ $\quad e_1^\circ = +0{,}52$ V

$Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2\varepsilon$ $\quad e_2^\circ = +0{,}34$ V

$Cu^{+} \rightleftarrows Cu^{2+} + \varepsilon$ $\quad e_3^\circ = +0{,}167$ V

Cînd metalul este în contact cu ionii săi, din motivele arătate echilibrul (1) va fi deplasat într-o parte sau alta, după potențialele normale, astfel încît potențialele reversibile ale celor trei procese să fie egale: $e_1 = e_2 = e_3$.

De aici rezultă că ionii Fe^{3+} nu sînt stabili în prezența fierului metalic, ci vor reacționa cu el, tinzînd să formeze ionii Fe^{2+}. Din contră, în cazul cuprului ionii Cu^{+} sînt instabili, tinzînd să formeze, în prezența cuprului metalic, ioni de Cu^{2+} stabili.

La dizolvarea anodică a metalului în condiții reversibile, adică infinit de lent, procesul va începe îndată ce potențialul reversibil cel mai mic este atins. De fapt vor trece în soluție și ionii de altă valență, într-o cantitate corespunzătoare potențialului anodului. Astfel, în cazul anodului de fier în contact cu o soluție molară de sulfat feros, în condiții reversibile dizolvarea trebuie să înceapă la $-0{,}44$ V. Însă, la simplul contact al fierului metalic cu ionii Fe^{2+}, cel puțin în apropierea electrodului se formează o mică cantitate de ioni corespunzătoare echilibrului (1). Din contră, dacă există un exces de ioni Fe^{3+}, aceștia se vor reduce în contact cu fierul metalic, pînă la stabilirea echilibrului (1). Raportul dintre cantitățile de Fe^{2+} și Fe^{3+} (la 20°C) se poate ușor calcula știind că $e_1 = e_2 = e_3$:

$$-0{,}41 + \frac{0{,}058}{2} \lg a_{Fe^{2+}} = -0{,}036 + \frac{0{,}058}{3} \lg a_{Fe^{3+}}$$

de unde

$$a_{Fe^{2+}}^{1/2} / a_{Fe^{3+}}^{1/3} = 9 \cdot 10^6.$$

Prin urmare, ionii de fier se găsesc aproape exclusiv sub formă bivalentă. Acest echilibru trebuie să se păstreze și la dizolvarea reversibilă a fierului, adică acesta să se dizolve aproape exclusiv sub formă bivalentă.

În realitate, procesul de dizolvare anodică nu se petrece în condiții reversibile, ci este însoțit de o polarizare mai mult sau mai puțin accentuată, care are drept urmare deplasarea potențialului anodic spre valori mai mult sau mai puțin pozitive. De aceea, cu creșterea densității de curent vitezele celor două procese (formarea ionilor Fe^{2+} și Fe^{3+}) vor crește, în general, într-un grad diferit și echilibrul (1) nu se va menține. Raportul dintre cantitățile de ioni bivalenți și trivalenți care se formează va fi determinat de forma curbelor de polarizare ale celor două procese și de potențialul la care ajunge anodul în urma polarizării; în general, va predomina procesul

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e$$

și numai la o polarizare anodică accentuată, cînd potențialul anodului se va apropia de e_2^0, va avea loc în mai mare măsură procesul

$$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3\,e.$$

În cazul cuprului, un calcul analog cu cel de mai sus arată că

$$a_{Cu^+} / a_{Cu^{2+}}^{1/2} = 10^{-3}.$$

Prin urmare, cuprul se dizolvă aproape exclusiv sub formă bivalentă. Numai în cazul unei polarizări accentuate, sau în prezența unor ioni capabili să complexeze ionii Cu^+, se va dezvolta în proporție mai mare procesul

$$Cu \rightarrow Cu^+ + e.$$

De exemplu, în soluție de acid clorhidric cuprul se dizolvă practic complet sub formă de $[CuCl_3]^-$.

Dizolvarea simultană a două metale. Un electrod format din două metale unite mecanic și care se găsesc în contact electric poate funcționa ca o pilă scurtcircuitată; metalul cu potențialul normal mai negativ va funcționa drept anod, iar pe celălalt metal va avea loc un proces catodic oarecare, de exemplu descărcarea hidrogenului. Prin trecerea curentului electric, la funcționarea acestei pile scurtcircuitate, ambii electrozi se polarizează pînă la un potențial comun, care depinde de forma curbelor de polarizare ale celor două procese; acest potențial, în general, este mult mai aproape de potențialul metalului mai puțin nobil.

La suprapunerea unei polarizări anodice pe un astfel de electrod combinat, viteza de dizolvare a metalului mai puțin nobil va crește, iar procesul de descărcare pe metalul mai nobil va fi frînat pînă la oprire completă, în funcție de polarizare, iar la deplasarea potențialului anodic spre valori și mai pozitive poate începe chiar dizolvarea metalului mai nobil.

Dacă potențialele normale ale celor două metale sînt depărtate, de exemplu în cazul cuprului și al staniului, la o polarizare anodică nu se va dizolva decît staniul. Numai la densități mari de curent și deci la polarizări puternice va începe să se dizolve și cuprul în cantități minime. În schimb, dacă cele două potențiale sînt apropiate, de exemplu pentru fier și cadmiu, dizolvarea simultană în proporții aproximativ egale a celor două metale se realizează ușor, în special datorită faptului că fierul se dizolvă cu o supratensiune destul de mare, care îl apropie și mai mult de potențialul de dizolvare al cadmiului.

Dizolvarea anodică a aliajelor. Dacă două metale din aliaj se găsesc în formă de cristale pure separate, atunci pentru dizolvarea anodică a acestui aliaj sînt valabile cele arătate la dizolvarea a două metale separate, adică în general se va dizolva numai metalul cu potențialul mai negativ și numai la o polarizare foarte puternică se va dizolva și metalul mai pozitiv, însă într-o cantitate minimă.

Însă, dacă ambele metale formează o soluție solidă sau o combinație intermetalică, procesul dizolvării lor se complică din cauza diferenței dintre potențialele diferitelor faze ale aliajului. Activitatea metalului mai electronegativ din soluția solidă sau combinația intermetalică se reduce și potențialul acestuia se mărește, ajungînd la o valoare intermediară între potențialele ambelor metale pure. La cufundare în soluția de electrolit, aliajul cu mai multe faze prezintă un *„potențial comun"* care depinde de potențialele fazelor separate, dar care în general este mai aproape de potențialul fazei celei mai negative, indiferent dacă aceasta din urmă este un metal pur, soluție solidă sau combinație intermetalică.

Potențialele unei serii de aliaje au fost studiate amănunțit de N. A. Pușin. În fig. 150 este redată, după Pușin, dependența potențialelor aliajelor de staniu-cupru în funcție de compoziția lor. Potențialele au fost determinate prin măsurarea forței electromotoare a pilei

$$Sn \mid (H_2SO_4\ 1n) \mid Sn_x\ Cu_y$$

Pe abscisă este notat conținutul în cupru al aliajului, exprimat în procente, iar pe ordonată, diferența de potențial dintre aliajul dat și staniul pur, al cărui potențial este considerat, prin convenție, egal cu zero. După cum se vede, pînă la un conținut de 66% cupru, potențialul aliajului este practic constant și egal cu potențialul staniului pur. La cantități mai mari de cupru se observă o creștere rapidă a potențialului, pînă în punctul ce corespunde compusului intermetalic $SnCu_2$, iar apoi crește din nou pînă la punctul ce corespunde compusului $SnCu_3$. La un conținut în cupru mai mare de 75% (corespunzător compusului $SnCu_3$), potențialul rămîne constant și egal cu potențialul cuprului pur.

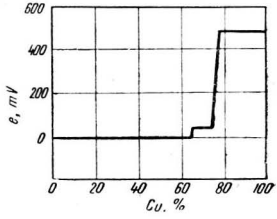


Fig. 150. Dependența potențialelor aliajelor staniu-cupru de compoziția lor.

Dizolvarea anodică a aliajelor este un proces mai complex și depinde în primul rînd de potențialele de echilibru ale diferitelor faze ale aliajului, în conformitate cu diagramele potențial-compoziție.

La creșterea potențialului anodic, în primul rînd se dizolvă faza mai electronegativă. În cazul cînd această fază este în cantitate relativ mare, cristalele unui component mai nobil, care nu se dizolvă atît timp cît polarizarea nu este suficient de accentuată, pierd legătura cu anodul și cad la fundul electrolizorului, sub formă de *nămol anodic*. În schimb, dacă faza mai pozitivă este într-o cantitate mai mare, atunci, după îndepărtarea de pe suprafața anodului a fazei mai negative, suprafața anodului rămîne acoperită cu faza mai nobilă. Dizolvarea ei se va face la un potențial anodic mai ridicat, corespunzător potențialului de echilibru respectiv. Cînd însă faza mai nobilă va fi dizolvată parțial și pe suprafața anodului vor apare straturi proaspete, dizolvarea fazei mai puțin pozitive începe din nou, iar potențialul scade din nou la valoarea corespunzătoare fazei mai negative.

Dizolvarea anodică a combinațiilor intermetalice și soluțiilor solide are loc principial la potențialul de echilibru respectiv, în conformitate cu diagrama potențial-compoziție. Dacă acest potențial este însă sub valoarea potențialului de echilibru al metalului pur, mai nobil, acesta din urmă nu trece în soluție, ci după dizolvare se reduce din nou pe anod. Metalul redus nu formează un depozit dens pe anod, ci se depune pe fundul electrolizorului, sub forma unui nămol foarte fin. Numai dacă faza mai puțin negativă se dizolvă cu o supratensiune mai mare sau dacă are tendința spre pasivitate, atunci la o densitate de curent ridicată potențialul anodului poate crește foarte mult, astfel încît începe dizolvarea simultană și a fazei mai pozitive.

Cele de mai sus pot fi exemplificate în cazul aliajului de staniu-cupru studiat mai sus.

Aliajul de staniu-cupru, cu un conținut redus de cupru, de exemplu 5%, este format dintr-un amestec de staniu pur și o cantitate mică de $SnCu_2$. La polarizarea anodică a acestui aliaj, dizolvarea începe îndată ce potențialul atinge valoarea corespunzătoare staniului pur și acesta va trece integral în soluție, iar $SnCu_2$ rămîne în aceeași stare, fără să se dizolve. Compusul intermetalic $SnCu_2$ fiind în cantitate mică, pierde legătura cu anodul și cade la fundul electrolizorului sub formă de nămol.

În cazul cînd conținutul în cupru al aliajului este mult mai mare, de exemplu 60%, după dizolvarea completă a staniului liber compusul intermetalic $SnCu_2$, care în acest caz nu cade de pe anod, ci formează un agregat de cristale, va începe să se dizolve la un potențial corespunzător pentru $SnCu_2$. Deoarece potențialul acestuia din urmă este mai puțin pozitiv decît potențialul de dizolvare al cuprului pur, cuprul din $SnCu_2$ nu va trece în soluție, respectiv se va descărca din nou pe anod sub formă de cupru fin divizat și va cădea în fundul electrolizorului sub formă de nămol.

La un conținut și mai ridicat în cupru, de exemplu 85%, aliajul este format dintr-un amestec de $SnCu_3$ și Cu pur; dizolvarea acestui aliaj începe la potențialul corespunzător cuprului pur, cînd vor trece în soluție atît staniul cît și cuprul.

Cunoașterea proceselor ce au loc la dizolvarea aliajelor are o mare importanță în tehnica rafinării electrolitice a metalelor.

B. PASIVITATEA ANODICĂ

Definiții și generalități. Pînă acum s-a considerat că, în general, anodul metalic începe să se dizolve îndată ce potențialul de echilibru al metalului a fost depășit cu o valoare oricît de mică.

Numai la densități mari de curent s-a ținut seamă de o oarecare polarizare de concetrație și la unele metale, în special la cele din grupa fierului, de o supratensiune de dizolvare de ordinul a 0,3 — 0,4 V.

Potențialul normal al oxigenului este + 0,42 V, iar pentru o activitate a ionilor H^+ egală cu unitatea este + 1,23 V. Potențialul normal al ionului Cl^- este egal cu + 1,36 V. Numai puține dintre metale posedă asemenea potențiale mari. De aceea, chiar ținîndu-se seamă de polarizarea de concentrație și de supratensiune, ar fi de așteptat ca dizolvarea metalului să fie singurul proces anodic și degajarea oxigenului sau a clorului gazos să se producă în condiții cu totul excepționale, mai ales că aceste gaze se degajă cu supratensiune.

Adeseori se observă însă, mai ales la densități mari de curent, că anodul de metal nu se dizolvă nici chiar la un potențial care corespunde cu degajarea oxigenului, respectiv a clorului, și procesul anodic constă numai în degajarea acestor gaze. Metalul se comportă ca și cum ar fi mult mai nobil decît ar corespunde cu poziția lui în seria tensiunilor normale. Acest fenomen poartă denumirea de *pasivitate anodică*, deoarece apare în urma unei tratări anodice a metalului.

Metalele se deosebesc între ele după tendința lor de pasivizare. Foarte ușor se pasivizează metalele din grupa fierului: nichelul, cobaltul și fierul; ele se pasivizează mai ușor în soluții alcaline decît în cele acide. Anumiți oxidanți, de exemplu iodații, clorații și nitrații, favorizează apariția stării pasive; în schimb, ionul Cl^- împiedică pasivizarea.

Cromul, de asemenea, are tendința de pasivizare, dar în starea pasivă dizolvarea nu încetează complet, ci potențialul crește brusc cu aproximativ 1,1 V și cromul continuă să se dizolve sub formă hexavalentă. Numai dacă în soluție se găsește un ion cu potențial de descărcare mai puțin pozitiv decît procesul $Cr \longrightarrow CrO_4^{2-}$, de exemplu ioni J^-, cromul încetează complet să se dizolve și se descarcă ionii J^-.

Molibdenul și wolframul trec mai ușor în stare pasivă în soluție acidă decît în soluție alcalină, deosebindu-se prin aceasta de comportarea cromului și a metalelor din grupa fierului.

Aurul și platina prezintă o stabilitate deosebită atunci cînd funcționează drept anod, deoarece aproape totdeauna se găsesc în stare pasivă. Pasivitatea este o proprietate ce apare în anumite condiții la foarte multe metale.

Fig. 151 redă variația potențialului unui anod de fier, cobalt sau nichel, în funcție de densitatea de curent. Porțiunea *AB* reprezintă variația potențialului anodului la creșterea densității de curent, în timp ce electrodul este activ și se dizolvă cantitativ, în concordanță cu legea lui Faraday. În punctul *B* electrodul se pasivizează, densitatea de curent scade, iar potențialul crește pînă la valoarea corespunzătoare punctului *C*. Dacă se mărește densitatea de curent prin aplicarea unei tensiuni și mai mari la celula de electroliză, potențialul crește în direcția pozitivă pînă cînd, în punctele *D* și *E*, creșterea densității este însoțită de o creștere relativ mică a potențialului anodic. În domeniul cuprins între *C* și *E*, anodul încetează aproape complet să se dizolve, devenind pasiv. Dacă, începînd din punctul *E*, se micșorează densitatea de curent, atunci în punctul *C* starea pasivă a electrodului nu dispare, ci este necesar să se micșoreze densitatea de curent și mai mult, de exemplu pînă la punctul *G*, cînd potențialul scade brusc pînă la *H*, iar densitatea de curent crește pînă la *F* și reîncepe dizolvarea cantitativă a metalului anodic.

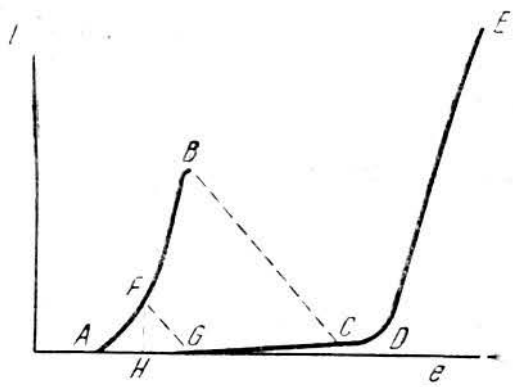


Fig. 151. Curba de polarizare anodică a nichelului la apariția pasivității.

Dacă se întrerupe curentul în timp ce anodul se găsește în stare pasivă, prin ședere el se activează lent. Metalul pasiv se activează însă repede dacă este tratat catodic, dacă este atins cu un metal mai puțin nobil sau dacă suprafața lui este zgîriată. În acest ultim caz, suprafața dezgolită prin zgîriere formează cu metalul pasiv un element scurt-circuitat, în care sectorul pasiv are rol de catod.

Factorii care influențează pasivizarea. Pasivizarea nu depinde numai de o anumită densitate de curent critică; un rol important în apariția stării pasive îl are și timpul. Astfel, într-o soluție 1 n de H_2SO_4 și la o densitate de curent de 289mA/cm², fierul devine pasiv în 12,4 s, pe cînd la o densitate de curent de 15 mA/cm² intervalul de timp crește pînă la 848 s. De asemenea, cînd difuziunea de la anod este îngreuiată, pasivitatea apare la densități de curent mai mici decît în condițiile unei difuziuni rapide. Agitarea soluției, rotirea anodului sau ridicarea temperaturii măresc timpul necesar pentru pasivizare, pentru o densitate de curent dată. Dimpotrivă, dacă electrolitul este saturat în prealabil cu sarea ce se formează prin dizolvarea anodului, timpul în care apare starea pasivă scade.

De aici se vede că, în anumite cazuri, apariția pasivității este legată de saturarea soluției din imediata vecinătate a anodului și de separarea pe anod a sării respective, neutre sau bazice. În multe cazuri, aceste depozite pot fi separate de anod și se poate stabili natura lor chimică. Se întîlnesc însă și cazuri cînd anodul devine pasiv fără ca pe suprafața lui să se poată constata formarea vreunui depozit vizibil.

Electrolitul joacă, de asemenea, un rol hotărîtor în apariția stării pasive; anumite metale se pasivizează mai ușor în mediu alcalin, altele, în mediu acid. Anionii bogați în oxigen NO_3^-, JO_3^-, CrO_3^-, ClO_3^-, CrO_4^-, etc. contribuie la pasivizare, pe cînd ionii Cl^-, de obicei, împiedică apariția stării pasive.

Pasivitatea chimică. Fierul introdus în acid azotic concentrat ($d > 1{,}25$), deși se dizolvă la început, devine repede pasiv și dizolvarea încetează; fierul pasivizat nu se mai dizolvă în acid azotic și nici nu mai elimină argintul din soluții de azotat de argint.

De asemenea, și alți oxidanți pot provoca starea pasivă; metalele care au tendința spre pasivizare anodică se pasivizează ușor și chimic.

În cazul pasivizării chimice, în contact cu anumite soluții metalul devine din nou activ și, în acest caz, activarea este mult accelerată prin tratare catodică, zgîriere sau ridicarea temperaturii. De asemenea, prezența ionilor de clor accelerează activarea metalului. Comportările analoge ale celor două tipuri de pasivitate sugerează ideea că motivele apariției lor sînt asemănătoare.

Unele metale, de exemplu cele din grupa fierului sau cromul, pot fi pasivizate prin încălzire la aer. Chiar prin simplul contact cu aerul, multe dintre ele trec într-o stare semipasivă, cînd valoarea potențialului de electrod al metalului se găsește între valorile extreme corespunzătoare stărilor complet active și pasive. O importanță deosebită din punct de vedere tehnic au aliajele ce se pasivizează foarte ușor, deoarece prezintă o rezistență deosebită la acțiunile chimice. Dintre aceste aliaje fac parte așa-numitele oțeluri inoxidabile, care în afară de fier conțin, de obicei, crom, nichel, mangan, titan, niobiu etc.

Teoria pasivității. Deoarece pe diferiți anozi metalici pasivitatea se manifestă diferit, este greu să se stabilească o teorie unică care să se aplice în toate cazurile observate.

Conform concepției majorității cercetătorilor, pasivitatea se datorește apariției unui strat de oxid pe suprafața metalului-anod. După unele teorii, pentru pasivizarea metalului este suficientă formarea unui strat monomolecular sau chiar numai umplerea unei părți a suprafeței metalului cu oxigen; conform altor teorii, se consideră că este necesar să se formeze un strat formînd o fază separată, care să izoleze metalul de mediul înconjurător.

Dacă pasivitatea se datorește peliculelor de oxizi, atunci este de așteptat ca anodul să se pasivizeze cu atît mai ușor într-un electrolit dat, cu cît este mai mică solubilitatea oxidului în acest electrolit. Într-adevăr, oxizii de fier, nichel, cobalt și crom sînt mai insolubili în mediu alcalin și metalele respective se pasivizează mai ușor în soluții alcaline. Oxizii de wolfram și molibden se dizolvă mai ușor în soluții alcaline.

Următorul mecanism dă o explicație satisfăcătoare apariției stratului de oxid. La dizolvarea metalului spațiul din imediata vecinătate a anodului se va îmbogăți în ionii respectivi, devenind concomitent mai alcalin în urma migrării ionilor de hidrogen înspre catod. Dacă densitatea de curent și durata electrolizei sînt suficient de mari, soluția din imediata vecinătate a anodului devine saturată și pe suprafața anodului se va depune, în funcție de activitatea mediului, sarea neutră sau bazică a metalului respectiv.

Acoperirea suprafeței anodului o dată începută, procesul continuă repede, deoarece pe suprafața încă neacoperită densitatea de curent crește și saturarea soluției se face și mai rapid. Procesul anodic nu se oprește cu formarea stratului de sare, dovadă că stratul se îngroașă devenind vizibil. Concomitent, potențialul anodului crește.

Deplasarea potențialului spre valori mai pozitive la acoperirea anodului cu stratul poros de sare se datorește în oarecare măsură rezistenței mari a electrolitului în pori, dar este provocată mai ales de polarizarea anodului, datorită creșterii densității de curent în pori.

Deplasarea mare a potențialului spre valori mai pozitive face posibilă desfășurarea unui alt proces anodic, de exemplu descărcarea ionilor OH^-, și radicalii OH sau chiar oxigenul atomic reacționează cu metalul, formînd o peliculă fină, invizibilă, care aderă foarte bine de suprafața anodului; pelicula de oxid pasivizatoare se răspîndește pe toată suprafața anodului. O astfel de peliculă nu permite trecerea ionilor prin ea și de aceea grosimea ei nu poate să crească. Prin urmare, pelicula care provoacă pasivitatea este invizibilă.

După acoperirea întregii suprafețe a anodului începe degajarea oxigenului gazos, care de multe ori îndepărtează pelicula vizibilă de pe suprafața anodului.

Pelicula subțire invizibilă, aderentă, se supune cu greu acțiunii acizilor, din care cauză metalul nu se mai poate dizolva. El se comportă ca un metal chimic stabil.

Ridicarea temperaturii mărește solubilitatea sării metalului; agitarea soluției sau rotirea electrodului favorizează difuziunea și îngreu-

iază saturarea soluției. De aceea, acești factori împiedică apariția stratului vizibil și, prin urmare, a peliculei invizibile pasivizatoare.

Tratarea catodică a metalului pasiv reduce oxidul format; suprafața metalului devine liberă și el trece din nou în stare activă. De asemenea, zgîrierea suprafeței duce la formarea unor elemente locale, în care metalele încă pasive funcționează drept catod și deci pelicula de oxid este redusă.

Teoriei de mai sus i s-a adus obiecția că, în multe cazuri, proprietățile oxidului care formează pelicula pasivizatoare se deosebesc de proprietățile oxizilor obișnuiți ai metalului respectiv. Se știe însă că prin încălzire oxizii unei serii de metale devin insolubili în acizi; este foarte probabil că oxidul care formează pelicula pasivizatoare să se găsească într-o formă asemănătoare, chimic stabilă.

Deși mecanismul de mai sus explică în mod satisfăcător o serie de fenomene care se observă la pasivizare, o altă serie de fenomene nu pot fi interpretate pe baza reprezentărilor care țin seamă numai de acțiunea de izolare a peliculei pasivizatoare. Chiar în cazul pasivizării unui anod de fier în soluție alcalină, cantitatea totală de electricitate necesară pasivizării scade o dată cu micșorarea concentrației hidroxidului și cu mărirea densității de curent. Astfel, într-o soluție de NaOH 0,05 n și la o densitate de curent de $4 \cdot 10^{-6}$ A/cm^2, pentru pasivizarea fierului se consumă o cantitate de electricitate echivalentă cu formarea unui singur strat monoatomic de oxigen. La densități de curent și mai mari este suficientă o cantitate de electricitate chiar mai mică decît aceea corespunzătoare unui strat monoatomic de oxigen.

Mult mai tipică în acest sens este comportarea anodică a platinei în acid clorhidric. În soluții care conțin un număr suficient de ioni de clor, platina trece în soluție cu o viteză care, deși mică, este perfect măsurabilă cu ajutorul intensității curentului care trece prin electrod la un potențial determinat. În acest caz, se observă că intensitatea curentului și, deci, viteza procesului electrochimic scade cu timpul.

După B. V. Ersler, scăderea vitezei procesului este în legătură cu acumularea lentă a oxigenului pe suprafața platinei. S-a putut dovedi că prin mărirea cantității de oxigen pe suprafața electrodului, viteza de dizolvare v descrește după legea exponențială

$$v = ae^{-bQ}, \tag{4}$$

în care a și b sînt constante, iar Q — cantitatea de electricitate; o cantitate de oxigen care s-a acumulat numai pe 6% din suprafața platinei atrage după sine micșorarea vitezei de dizolvare a platinei de 4 ori; acumularea pe 12% din suprafață încetinește dizolvarea de 16 ori etc. Prin urmare, cantități de oxigen care ar fi cu totul insuficiente pentru a forma un strat monoatomic pe suprafața metalului provoacă o accentuată pasivitate.

O astfel de pasivitate, evident, nu poate fi lămurită prin formarea unei pelicule izolante de oxid. S-a emis ipoteza că în aceste cazuri ci-

netica procesului anodic este determinată de schimbarea structurii stratului dublu electric. Apariția pe suprafața metalului a unui strat de oxigen adsorbit, datorită proprietății lui dipolare, provoacă schimbări profunde în structura stratului dublu electric, micșorînd brusc căderea de potențial metal/soluție, sau schimbînd chiar semnul sarcinilor. De asemenea, straturile adsorbite pot influența energiile de adsorbție ale substanțelor care reacționează, modificînd prin aceasta cinetica procesului anodic.

Un rol important în apariția stratului de oxigen adsorbit îl are probabil și caracterul lent al reacției de depunere și de îndepărtare a atomilor de oxigen adsorbiți.

Pasivizarea metalului poate fi provocată nu numai de adsorbția oxigenului, ci și de aceea a altor atomi; astfel, în soluții acide fierul se pasivizează prin adsorbția halogenilor. Acțiunea de pasivizare cea mai puternică o exercită iodul, apoi bromul și mult mai slab clorul. O dată cu creșterea concentrației acidului, de exemplu a acidului sulfuric, efectul acțiunii de pasivizare a compușilor iodului și ai bromului crește vizibil. Ca și în cazul pasivizării fierului cu oxigen în soluții alcaline, are loc, după cît se pare, formarea unui compus chimic adsorbit al fierului cu halogenul; cantitatea de halogen adsorbit este și în acest caz mai mică decît cantitatea necesară pentru formarea unui strat monoatomic.

Trebuie subliniat faptul că halogenii, ca și oxigenul de altfel, condiționează pasivizarea metalelor în unele împrejurări și le activează în altele. Astfel, ionii de clor în soluții alcaline depasivizează fierul. Acțiunea de activare a halogenilor se bazează probabil pe adsorbția lor sub formă de ioni, păstrînd învelișul lor de hidratare (deși deformat), pe cînd acțiunea de pasivizare este probabil legată de reacții mai profunde între halogen și metal, ducînd la formarea unor compuși superficiali. Actualmente nu există încă o teorie simplă care să explice pe deplin efectele cinetice observate în acest sens.

Pasivitatea mecanică. În unele cazuri, pasivitatea nu se datorește formării unei pelicule invizibile de oxizi, ci formării unui strat izolant, relativ gros, a sării corespunzătoare. După trecerea unei anumite cantități de electricitate, la continuarea procesului potențialul anodului crește la început lent, apoi brusc, spre valori mult mai pozitive, adică anodul se pasivizează. Această creștere a potențialului, care pare instantanee, este provocată de creșterea densității de curent în porii stratului izolant de sare, la sfîrșitul procesului de acoperire a suprafeței. S-a putut arăta că în cazul pasivizării anodice a plumbului în acid sulfuric, cu un curent de intensitate constantă, capacitatea stratului dublu electric se micșorează cu timpul, aproximativ liniar, ceea ce înseamnă că suprafața electrodului se acoperă uniform cu un strat de sulfat de plumb. La o acoperire uniformă, în timp, a suprafeței, potențialul crește în funcție de cantitatea de electricitate după o lege logaritmică, așa cum se și verifică experimental (v. cap. XVI Acumulatoare).

Pasivizarea *mecanică* a plumbului, cu apariția unui strat de sulfat de plumb care aderă complet de electrod micșorînd simțitor suprafața lui activă, duce la micșorarea activității sale electrochimice.

Pe lîngă aceste deosebiri esențiale, între cele două tipuri de pasivizare există însă și unele trăsături comune. Astfel, cantitatea de electricitate Q necesară pentru pasivizarea electrodului scade cu scăderea temperaturii și cu creșterea densității de curent.

Între cantitatea de electricitate $Q = It$ (unde t este timpul necesar pasivizării) și densitatea curentului anodic de polarizare I, există relația

$$QI^n = tI^{n+1} = \text{const}, \qquad (5)$$

în care n are o valoare aproximativ constantă (pentru plumb 0,1 — 0,4).

Cantitatea de electricitate necesară pasivizării mecanice depinde de grosimea stratului pasivizator. În cazul plumbului, grosimea stratului pasivizator de sulfat de plumb este determinată de condițiile de cristalizare a sulfatului de plumb pe suprafața plumbului. În cazul cînd creșterea cristalelor de sulfat de plumb se produce paralel cu suprafața electrodului, acoperirea lui totală are loc mai repede și apare un strat pasivizator mai subțire. Din contra, dacă direcția de creștere a cristalelor se face perpendicular pe suprafață, aceasta duce la îngroșarea stratului pasivizator.

În general, forma cristalină a precipitatului influențează hotărîtor asupra pasivizării mecanice. Astfel, în cazul dizolvării anodice a zincului în soluții alcaline, pasivizarea zincului are loc numai dacă din soluția saturată de zincat se separă forma rombică de hidroxid de zinc, care acoperă electrodul cu un strat compact și foarte aderent. Separarea oxidului de zinc nehidratat (din soluția concentrată de hidroxid de potasiu, la temperatura camerei) sau a formei prismatice a hidroxidului de zinc (din soluții relativ diluate și temperaturi joase) nu duc la pasivizarea electrodului de zinc, deoarece nu dau straturi compacte și aderente.

Activarea metalelor pasive. S-a amintit că anumiți ioni, în condiții determinate, întîrzie apariția stării pasive a metalului și accelerează revenirea lui la starea activă. Astfel, cromul care a fost în contact cu aerul se pasivizează și nu se mai dizolvă în acid sulfuric; dacă la soluție se adaugă clorură de sodiu, după un timp oarecare începe dizolvarea cromului cu degajare de hidrogen.

U. R. Evans și alți cercetători explică activarea metalelor în prezența ionilor de clor prin faptul că ionii de clor au o rază mică și, prin urmare, pot pătrunde prin pelicule pasivizatoare. Teoria nu este totuși satisfăcătoare; astfel, în cazul fierului, în soluții alcaline, acțiunea de activare a anionilor se manifestă numai la potențiale pozitive înalte. De aici rezultă că în procesele de activare se petrec fenomene superficiale, care depind de saltul de potențial din stratul dublu electric.

Aceasta rezultă foarte bine în cazul polarizării anodice a fierului într-o soluție alcalină conținînd ioni de clor.

Curba *1* din fig. 152 reprezintă variația potențialului unui anod de fier în funcție de cantitatea de electricitate, electrolitul fiind o soluție

de NaOH 0,05 n + NaCl 2 n. Pelicula de oxid a fost îndepărtată de pe suprafața electrodului prin reducere cu hidrogen. Curba 2 corespunde polarizării aceluiași electrod în soluție de NaOH 0,05 n, însă fără adaos de ioni de clor.

După cum se vede, curba potențial-cantitate de electricitate care a trecut în prezența ionilor de clor are la început o alură normală, foarte apropiată de curba obținută în absența ionilor de clor; numai la un potențial pozitiv suficient de mare (punctul *A*) prezența ionilor de clor distruge starea pasivă, deplasînd potențialul spre valori mai negative. După această potențialul se stabilizează la o valoare oarecare și dizolvarea metalului poate să se producă un timp nedeterminat de îndelungat.

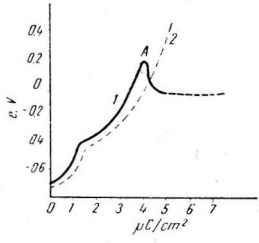


Fig. 152. Acțiunea de activare a ionului de clor în cazul polarizării anodice a electrodului de fier:
1 — în soluție de NaOH 0,05 n + NaCl 2 n;
2 — în soluție de NaOH 0,05 n.

Fenomene analoge se observă și în prezența altor anioni. După capacitatea de activare a electrozilor pasivi, anionii pot fi așezați în ordinea următoare:

$$Cl^- > Br^- > J^- > F^- > ClO_4^- > OH^- > SO_4^{2-},$$

ordine ce poate să se schimbe întrucîtva, în funcție de condițiile de lucru.

Din cele expuse rezultă că fenomenul pasivizării este extrem de complex și încă nu complet elucidat. O teorie completă a pasivizării va trebui să țină seamă de structura stratului dublu electric, de natura chimică a straturilor de adsorbție sau a peliculelor pasivizatoare, apropiate prin grosimea lor de cele moleculare, precum și de proprietățile structurale variate ale straturilor mai groase care se găsesc pe suprafața electrodului.

C. COROZIUNEA METALELOR

Problemele de coroziune au atras de mult timp atenția a numeroși cercetători, dat fiind marea lor importanță din punct de vedere economic. O serie de observații prețioase au fost făcute în acest domeniu încă de M. V. Lomonosov. O contribuție în dezvoltarea studiului coroziunii a fost adusă de teoria microelementelor, fundată de A. de la Rive și dezvoltată de N. Kaiander, G. V. Akimov, U. R. Evans și alții.

De la început trebuie deosebite două tipuri de coroziuni: coroziunea chimică, provocată de acțiunea chimică a mediilor gazoase sau a lichidelor neconducătoare asupra suprafeței metalice și coroziunea electrochimică, care are loc cu participarea electronilor liberi și este provocată de acțiunea soluțiilor de electroliți.

Coroziunea chimică. Se poate studia mecanismul coroziunii chimice în cazul oxidării cuprului în oxigenul atmosferic, la temperatura de 500 — 800°C. Pentru aceasta se presupune că suprafața cuprului a fost în prealabil curățită și impuritățile au fost complet îndepărtate.

Combinarea cuprului cu oxigenul atmosferic poate fi exprimată prin reacția

$$2Cu + O \rightarrow Cu_2O \qquad (6)$$

În primul moment al interacțiunii, moleculele de oxigen sînt adsorbite și concomitent scindate în atomi. După aceasta are loc unirea atomilor de oxigen cu atomii de cupru și formarea primului strat monomolecular de oxid de cupru. Dacă atomii de oxigen și cei de metal nu ar putea trece prin acest strat, procesul s-ar opri complet, deoarece stratul de oxid de cupru ar izola complet metalul de aer. Experiența arată că nu numai straturile monomoleculare, dar și straturile relativ mai groase prezintă o slabă rezistență față de trecerea atomilor și, deci, procesul de oxidare continuă mai departe.

Mecanismul după care are loc unirea cuprului cu oxigenul, după ce pe suprafața lui s-a format un strat de oxid de cupru, este următorul.

În primul rînd se poate presupune că atomii de oxigen, proveniți din adsorbție și prin scindarea moleculelor de oxigen, pătrund în rețeaua oxidului de cupru Cr_2O formînd cu acesta o soluție solidă. Atomii de oxigen difuzează treptat de la limita de separație Cu_2O/aer spre limita de separație Cu/Cu_2O, unde oxidează atomii de cupru.

Se poate presupune însă că atomii de cupru se dizolvă în oxidul de cupru, formînd o soluție solidă, și difuzează spre suprafața exterioară a stratului de oxid de cupru, unde se oxidează la Cu_2O.

În sfîrșit, oxigenul gazos poate ajunge la metal și pe o altă cale. Se știe că rețelele cristaline ale metalelor nu sînt ideale și această imperfecțiune se transmite și rețelei stratului de oxid. Dacă se presupune că stratul de oxid este poros, cuprinzînd fisuri și incluziuni, atunci atomii de oxigen pot pătrunde pînă la metal, pe care îl oxidează.

Prin urmare, creșterea mai departe a stratului de oxid poate avea loc după următoarele scheme:

a) atomii de oxigen se deplasează din exterior spre metal, fie prin difuziune prin stratul de oxid, fie prin porii și fisurile stratului; stratul crește spre interior, adică la limita Cu/Cu_2O (fig. 153,*a*);

b) atomii de metal difuzează prin stratul de oxid spre exterior; stratul crește spre exterior, adică la limita Cu_2O/aer (fig. 153,*b*);

c) difuziunea atomilor de oxigen spre interior are loc concomitent cu difuziunea atomilor de metal spre exterior; în acest caz atomii de oxigen se întîlnesc cu atomii de metal undeva în interiorul stratului de oxid (fig. 153,*c*).

Numai în anumite cazuri s-a putut stabili precis mecanismul după care are loc creșterea mai departe a stratului de oxid. Astfel, în cazul oțelurilor aliate, creșterea stratului de oxid are loc prin difuziune bilaterală (cazul *c*).

Dacă un strat monomolecular s-a format dintr-un număr redus de molecule de oxid nu prezintă o frînă pentru difuziunea atomilor; nu tot astfel se prezintă situația în cazul unui strat mai gros. Cu cît grosimea stratului va fi mai mare, cu atît difuziunea atomilor va avea loc mai încet și cu atît vor fi mai pronunțate proprietățile protectoare ale stratului de oxid.

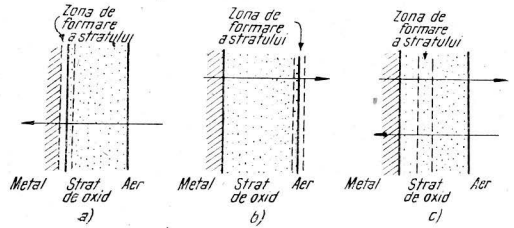


Fig. 153. Poziția zonei de formare a stratului de oxid în funcție de mecanismul de difuziune.

Viteza de difuziune a atomilor prin stratul de oxid este dată de relația

$$\frac{ds}{dt} = -D\frac{1}{x}\frac{dc}{dx}e^{-b/T}, \qquad (7)$$

în care s reprezintă cantitatea de substanță care difuzează prin strat pe unitatea de suprafață; t — timpul; D — coeficientul de difuziune; x — grosimea stratului; $\frac{dc}{dx}$ — gradientul de concentrație al substanței care difuzează; b — o constantă, iar T — temperatura absolută.

Din relația (7) rezultă că viteza de difuziune și, prin urmare, viteza procesului de coroziune chimică este cu atît mai mare, cu cît sînt mai mari coeficientul de difuziune D, gradientul de concentrație $\frac{dc}{dx}$ și temperatura T. Cu cît grosimea stratului de difuziune este mai mare, cu atît este mai mică viteza de difuziune și deci viteza procesului de coroziune.

Coeficientul de difuziune D, care joacă un rol hotărîtor în procesele de coroziune chimică, depinde de mai mulți factori, în primul rînd de densitatea stratului de oxid. Dacă volumul oxidului care s-a format dintr-o cantitate oarecare de metal depășește puțin volumul metalului consumat pentru formarea lui, atunci se obțin, în general, pelicule compacte și dense, care protejează metalul de oxidarea ulterioară (de exemplu la aluminiu, nichel, cupru și crom). Dacă volumul oxidului este mult mai mare decît volumul metalului consumat, atunci pelicula se poate deforma și desprinde de pe metal. În sfîrșit, dacă volumul oxidului este mai mic decît al metalului consumat, atunci pelicula crapă și devine poroasă, așa cum se întîmplă în cazul magneziului.

Dependența vitezei de difuziune și deci a vitezei procesului de coroziune de creșterea în timp a stratului de oxid se poate explica în modul următor. Să considerăm că proprietățile fizico-chimice ale stratului rămîn constante în tot timpul procesului. Din relația (7) rezultă că viteza de difuziune, în orice moment, este invers proporțională cu grosimea stratului:

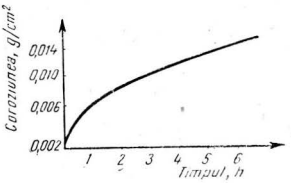


Fig. 154. Coroziunea chimică a cuprului în oxigen, la 800°C.

$$\frac{ds}{dt} = K\frac{1}{x} \qquad (8)$$

în care K este o constantă.

Deoarece atomii care difuzează intră în compoziția stratului la sfîrșitul procesului de difuziune, creșterea grosimii stratului este proporțională cu numărul de atomi care difuzează și deci

$$\frac{dx}{dt} = K'\frac{ds}{dt} = K''\frac{1}{x}, \qquad (9)$$

în care K' și K'' sînt de asemenea constante.

Prin integrarea relației (9) se obține

$$x^2 = K'''t + A, \qquad (10)$$

care reprezintă o parabolă. În fig. 154 este reprezentată coroziunea cuprului în oxigen, la 800°C, în funcție de timp, în bună concordanță cu teoria.

După ecuația (9), pentru straturi extrem de subțiri ($x \to 0$) viteza procesului de coroziune este infinit de mare ($\frac{ds}{dt} \to \infty$), ceea ce este în contradicție cu legile cineticii chimice. Viteza procesului de coroziune nu poate fi infinită nici în absența stratului de oxid. Prin urmare, ecuația (10) nu se aplică decît la cazurile în care grosimea stratului de oxid nu este neglijabilă. La grosimi mici viteza procesului este determinată de legile cineticii chimice și, numai la straturi mai groase, de legile difuziunii.

În concluzie trebuie să se menționeze că după noile concepții difuziunea prin stratul de oxid este legată de proprietățile de semiconductor ale substanței respective. După această teorie, prin rețeaua cristalină a stratului nu difuzează atomi, ci ioni și electroni, și coeficientul de difuziune D este determinat de proprietățile electrice ale stratului și de mobilitatea ionilor care difuzează.

Coroziunea electrochimică. August de la Rive a observat încă din anul 1830 că, la introducerea zincului într-un acid, degajarea hidrogenului nu se face decît pe anumite porțiuni ale suprafeței metalului. De la Rive s-a ocupat și de probleme legate de elementele galvanice și a cunoscut foarte bine faptul că la introducerea într-un acid a zincului (anod) legat printr-un conductor de cupru (catod), zincul se dizolvă

foarte repede, pe cînd cuprul nu se modifică şi pe suprafaţa lui se observă o puternică degajare de hidrogen.

De aceea, de la Rive a exprimat ipoteza foarte logică, dar totuşi îndrăzneaţă pentru vremea aceea, că dizolvarea metalului este o urmare a funcţionării unor elemente de dimensiuni mici (*microelemente*), în care impurităţile din metal funcţionează ca microcatozi şi pe suprafaţa lor se descarcă hidrogen, iar zincul funcţionează ca anod şi se dizolvă.

Este evident că, după acest mecanism, cu cît numărul impurităţilor este mai mare, cu atît numărul microelementelor este mai mare şi coroziunea mai puternică; experienţa a confirmat această ipoteză. În tabela 62 se indică date referitoare la influenţa impurităţilor asupra vitezei de dizolvare a zincului în acid clorhidric.

Tabela 62

Influenţa impurităţilor asupra vitezei de dizolvare a zincului în acid clorhidric

Materialul	Viteza maximă de degajare a hidrogenului, în ml/min, de pe 1 cm.² metal
Zinc cu 0,79 % Pb şi 0,13 % Fe	2,83
Zinc cu 0,14 % Pb şi 0,01 % Fe	0,276
Zinc cu 0,005 % Pb şi 0,0004 % Fe	pînă la 0,008

În cazul zincului pur şi omogen dizolvarea nu încetează, ci este mult mai slabă. În general, dacă potenţialul de dizolvare al unui metal este mai negativ decît potenţialul de descărcare al ionilor de hidrogen, are loc o dizolvare mai mult sau mai puţin pronunţată.

Pe teoria lui de la Rive se bazează concepţia actuală despre mecanismul coroziunii metalelor.

Autodizolvarea metalelor. Să considerăm un electrod metalic, chimic pur şi perfect omogen, cufundat într-o soluţie de acid saturată cu hidrogen. Pe suprafaţa acestui electrod se pot desfăşura (în absenţa oxigenului) două perechi de reacţii electrochimice:

$$H^+ + \varepsilon \rightarrow \frac{1}{2} H_2 \qquad \text{viteza reacţiei } \vec{I}_1 \qquad (11)$$

$$\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H^+ + \varepsilon \qquad \text{viteza reacţiei } \overleftarrow{I}_1 \qquad (12)$$

$$Me^{z+} + z\varepsilon \rightarrow Me \qquad \text{viteza reacţiei } \vec{I}_2 \qquad (13)$$

$$Me \rightarrow Me^{z+} + z\varepsilon \qquad \text{viteza reacţiei } \overleftarrow{I}_2 \qquad (14)$$

Densităţile de curent, care sînt o măsură a vitezei reacţiilor respective, depind de potenţialul electrodului şi de concentraţia componentelor care reacţionează.

Numeroase metale introduse în acizi se dizolvă formînd sărurile corespunzătoare şi punînd în libertate hidrogen gazos. Aceasta în-

seamnă că, în absența curentului electric exterior, viteza reacției de ionizare a metalului și viteza reacției de descărcare a ionilor de hidrogen depășesc vitezele inverse corespunzătoare.

Viteza efectivă de dizolvare a metalului poate fi exprimată prin diferența dintre densitatea curentului de ionizare și a celui de descărcare a ionilor de metal

$$I_2 = \overleftarrow{I_2} - \overrightarrow{I_2} \tag{15}$$

pe cînd viteza de descărcare a hidrogenului se exprimă prin diferența dintre densitatea curentului de descărcare și a celui de ionizare a hidrogenului

$$I_1 = \overrightarrow{I_1} - \overleftarrow{I_1}. \tag{16}$$

În absența unui curent electric exterior, degajarea hidrogenului și dizolvarea metalului se produc în cantități echivalente, adică vitezele ambelor procese I_1 și I_2 sînt egale:

$$I_1 = I_2 = I_c \tag{17}$$

în care prin I_c s-a notat viteza de autodizolvare a metalului.

Deci se poate scrie

$$\overrightarrow{I_1} - \overleftarrow{I_1} = \overleftarrow{I_2} - \overrightarrow{I_2} \tag{18}$$

sau

$$\overrightarrow{I_1} + \overrightarrow{I_2} = \overleftarrow{I_1} + \overleftarrow{I_2} \tag{19}$$

adică suma vitezelor tuturor reacțiilor catodice este egală cu suma vitezelor tuturor reacțiilor anodice. Cu alte cuvinte, numărul de electroni consumați în cursul primei reacții este egal cu numărul de electroni puși în libertate în cursul celei de-a doua reacții.

Pe suprafața electrodului nu se acumulează sarcini electrice și starea electrică a sistemului nu variază în timp. De aici nu rezultă că nu se modifică compoziția chimică a sistemului: cantitatea de metal scade tot timpul, iar hidrogenul gazos se acumulează continuu.

Pe electrodul metalic cufundat în soluție de acizi se stabilește o valoare oarecare staționară a potențialului, diferită de valoarea potențialului de echilibru a metalului și de cea a electrodului de hidrogen. Acest potențial poate fi determinat, cel puțin în principiu, cu ajutorul relației (19). Pentru aceasta, în relație trebuie să se introducă expresiile pentru variația vitezelor reacțiilor individuale, în funcție de potențial și concentrație, și să se rezolve ecuația obținută, în raport cu potențialul.

Problema se simplifică foarte mult dacă vitezele reacțiilor electrochimice care se desfășoară mult mai lent se pot neglija și se păstrează numai doi membri, și anume reacția principală catodică și cea anodică.

Valoarea potențialului staționar și a vitezei de autodizolvare a metalului pot fi ușor determinate pe cale grafică, dacă se cunosc curbele

de polarizare ale celor două procese, adică dacă se cunoaşte dependenţa vitezelor de reacţie în funcţie de potenţialul electrodului.

În fig. 155 pe abscisă sînt trecute valorile potenţialelor, iar pe ordonată densitatea de curent: deasupra abscisei curentul anodic (de ionizare), iar sub abscisă cel catodic (de descărcare). Dacă a este curba de polarizare a procesului de ionizare a metalului (ecuaţia 14), iar c — curba procesului de descărcare a hidrogenului (ecuaţia 11), atunci pe metal se va stabili potenţialul e, la care, în conformitate cu relaţia (17), viteza procesului anodic este egală cu cea a procesului catodic. Acesta este potenţialul staţionar al metalului în condiţiile date, iar viteza de autodizolvare este egală cu viteza procesului anodic, respectiv catodic.

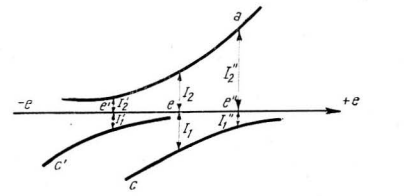


Fig. 155. Poziţia potenţialului staţionar în cazul autodizolvării metalului, în funcţie de curbele de polarizare a proceselor electrochimice respective.

Dacă prin schimbarea unor condiţii (temperatură, compoziţia soluţiei etc.) se modifică potenţialul de descărcare, curba de polarizare a procesului catodic se va deplasa, de exemplu în poziţia c'. În cazul cînd curba de polarizare a nu se deplasează concomitent (cel puţin în primă aproximaţie), atunci potenţialul staţionar al metalului se va deplasa în e', unde din nou este satisfăcută condiţia din relaţia (17), adică viteza procesului anodic să fie egală cu viteza celui catodic. Deoarece $I_2' < I_2$, atunci şi viteza de autodizolvare a metalului se reduce.

În fig. 155 este reprezentat şi cazul cînd electrodul este polarizat anodic, cu ajutorul unei surse exterioare de curent, pînă la potenţialul e'', mai pozitiv decît cel staţionar e. În acest caz, viteza procesului anodic de ionizare a metalului creşte pînă la I_2'', iar viteza procesului catodic de descărcare a hidrogenului este frînată pînă la I_1''. Această frînare a vitezei procesului catodic de pe suprafaţa metalului care se dizolvă, printr-o polarizare anodică, se numeşte *efect diferenţial*. În acest caz, densitatea curentului exterior are valoarea

$$I = I_2'' - I_1''. \tag{20}$$

Teoria microelementelor. La autodizolvarea metalului s-a presupus că metalul este chimic pur şi suprafaţa lui perfect omogenă. Deoarece proprietăţile fizice şi chimice ale tuturor punctelor de pe suprafaţă sînt identice, procesele catodice şi anodice se pot desfăşura în orice punct cu aceeaşi probabilitate şi deci porţiunile catodice şi anodice nu pot fi delimitate.

În cazul cînd suprafaţa metalului nu este curată şi omogenă, există toate premisele ca pe suprafaţa metalului să se formeze microelemente scurtcircuitate şi să aibă loc o diferenţiere spaţială a proceselor anodice

și catodice. Aceasta duce, de obicei, la o mare accelerare a procesului de coroziune.

Este evident că între un microelement și un element galvanic obișnuit nu există o diferențiere principială. Fig. 156, *a* reprezintă modelul unui element galvanic obișnuit. Dacă se rotește unul dintre electrozi cu 180° și în locul conductorului exterior contactul se stabilește prin atingerea directă a celor două metale, atunci se obține modelul mărit al microelementului din fig. 156, *b*. Micșorînd suprafața electrozilor și considerînd suprafața lor neregulată, se ajunge la modelul microelementelor reale (fig. 156, *c*).

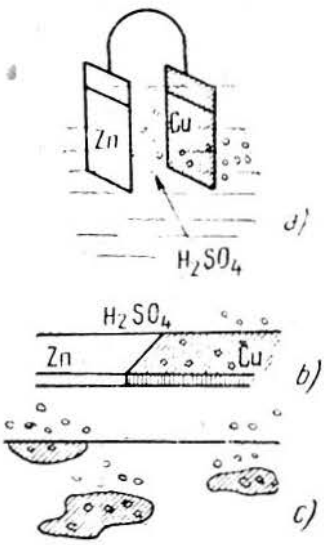


Fig. 156. Modelul de transformare a unui element galvanic obișnuit într-un microelement.

Prin analogia între microelemente și elemente galvanice obișnuite, s-a căutat să se determine cantitatea de metal care se dizolvă în unitatea de timp de pe unitatea de suprafață de metal, adică viteza de coroziune, cu ajutorul următoarelor considerații. Intensitatea curentului care trece prin microelement este dată de legea lui Ohm

$$I = \frac{E}{R}, \tag{21}$$

în care E este tensiunea elementului în funcțiune, iar R — rezistența circuitului.

Tensiunea elementului în funcțiune este dată de relația

$$E = e_C - e_A - \eta_C - \eta_A, \tag{22}$$

în care e_C și e_A sînt potențialele catodului și anodului, iar η_C și η_A — polarizările respective.

Rezistența R a elementului poate fi exprimată prin relația

$$R = \frac{c}{\gamma}, \tag{23}$$

în care γ este conductivitatea soluției, iar c — un coeficient care depinde de forma, dimensiunile și așezarea microelementelor.

Din combinarea relațiilor (21), (22) și (23) se obține intensitatea curentului care trece printr-un microelement:

$$I = \frac{\gamma}{c}(e_C - e_A - \eta_C - \eta_A) \cdot \tag{24}$$

Dacă se notează cu n numărul de microelemente pe unitatea de suprafață și prin K echivalentul electrochimic al metalului, pierderea în metal pe unitatea de suprafață într-o secundă se va exprima astfel:

$$q = nIK = nK\frac{\gamma}{c}(e_C - e_A - \eta_C - \eta_A) \cdot \tag{25}$$

Relaţia (25) arată că viteza de coroziune creşte o dată cu creşterea numărului de microelemente pe unitatea de suprafaţă, adică ea este cu atît mai mare, cu cît metalul este mai impur. De asemenea, viteza de coroziune creşte o dată cu creşterea conductivităţii γ a soluţiei de electrolit şi cu creşterea diferenţei de potenţial dintre cei doi electrozi.

Factorii care reduc polarizările η_C şi η_A măresc viteza procesului de coroziune.

Relaţia (25) nu poate sta însă la baza unor calcule cantitative, deoarece, pe de o parte, coeficientul c este nedeterminat, iar pe de altă parte, polarizările η_C şi η_A depind de densitatea de curent, iar polarizarea electrozilor influenţează intensitatea curentului. Această influenţă reciprocă, destul de complicată, nu poate fi în general pusă în evidenţă decît calitativ.

Se întîlnesc foarte des cazuri cînd coroziunea este provocată de apariţia unor elemente de dimensiuni mult mai mari — macroelemente. Denumirea *de elemente locale,* mult folosită în literatura din domeniul coroziunii, se referă atît la micro- cît şi la macroelemente. Nu sînt rare nici cazurile cînd se întîlnesc combinaţiile celor două tipuri de elemente locale (fig. 157).

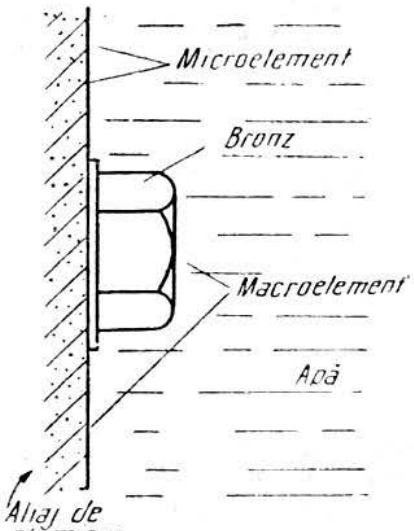


Fig. 157. Reprezentarea schematică a combinaţiei de micro- şi macroelemente.

Elementele locale pot să apară nu numai din cauza impurităţilor metalice de pe suprafaţa metalului, ci şi atunci cînd suprafaţa prezintă neomogenităţi de altă natură. Din acest punct de vedere, elementele locale pot fi împărţite în următoarele grupe:

1. Elemente ai căror electrozi diferă prin compoziţia lor chimică, de exemplu duraluminiul cu microelectrozii Al—$CuAl_2$.

2. Elemente ai căror electrozi au aceeaşi compoziţie chimică, dar diferă prin proprietăţile lor fizice. De exemplu, aluminiu prelucrat mecanic — aluminiu tratat termic.

3. Elemente care apar în urma diferenţei proprietăţilor stratului de protecţie pe diferitele sectoare ale metalului. Astfel de microelemente pot apare, de exemplu, pe suprafaţa fierului sau a aluminiului.

4. Elemente care apar în urma diferenţelor în compoziţia electrolitului, la zona de atingere cu suprafaţa metalului. Exemplul cel mai tipic este coroziunea prin aeraţie diferenţială.

Tipurile de coroziune se clasifică însă de obicei pe baza naturii reacţiei electrochimice principale: coroziune prin depolarizare cu hidrogen, coroziune prin depolarizare cu oxigen, coroziune prin aeraţie diferenţială etc.

Informaţii extrem de preţioase, în legătură cu procesele de coroziune şi funcţionarea elementelor locale, au fost obţinute prin studierea macromodelelor. Transpunerea rezultatelor pe scara microelementelor

trebuie însă făcută cu cea mai mare precauție, deoarece altfel se poate ajunge la concluzii cu totul eronate.

Coroziunea prin depolarizare cu hidrogen. La autodizolvarea metalelor s-a arătat că un metal cu potențialul reversibil mai negativ decît potențialul reversibil al hidrogenului pentru soluția dată, trebuie, cel puțin în principiu, să se dizolve în această soluție, cu degajare de hidrogen.

Posibilitatea desfășurării acestui proces nu este determinată decît de potențialul reversibil al metalului și al electrodului de hidrogen. Din acest punct de vedere, supratensiunea hidrogenului pe metalul respectiv nici nu interesează. Conform acestei ipoteze, plumbul ($e^{\circ}_{Pb} \approx -0{,}12$ V) trebuie să se dizolve în acid clorhidric cu degajare de hidrogen ($e^{\circ}_{H_2} \approx 0{,}0$ V); de asemenea, și zincul ($e^{\circ}_{Zn} \approx -0{,}76$ V), într-o soluție neutră ($e^{\circ}_{H_2} \approx -0{,}4$ V), de exemplu într-o soluție de sulfat de sodiu.

Într-adevăr, în ambele cazuri dizolvarea este posibilă. În problemele de coroziune însă nu este atît de importantă posibilitatea teoretică a desfășurării procesului, cît viteza reală cu care se desfășoară. Dacă procesul de coroziune este posibil, dar are loc cu o viteză foarte mică, pierderile de metal pot fi neglijabile și metalul poate fi considerat ca rezistent la coroziune.

În practică se consideră că un metal cu densitatea 7 — 8, care se dizolvă într-o cantitate de maximum 0,1 g/h · m², poate fi considerat ca un metal foarte rezistent la coroziune. O viteză de zece ori mai mare, adică 1 g/h · m², reprezintă o rezistență la coroziune încă acceptabilă, iar dacă pierderile depășesc 1 g/h · m², rezistența este nesatisfăcătoare.

O viteză de coroziune de 1 g/h · m² corespunde la degajarea unei cantități de aproximativ 1 m³ hidrogen pe zi și pe metru pătrat de suprafață, și la o densitate de curent de aproximativ 0,1 mA/cm². Această delimitare a metalelor în rezistente și nerezistente la coroziune, printr-o densitate de 0,1 mA/cm² a curentului de coroziune, este cu totul convențională. În funcție de cazul concret urmărit, această delimitare poate fi deplasată spre valori mai mici sau mai mari ale densității de curent.

La densități de curent de ordinul a 0,1 mA/cm² trebuie să se țină seamă de supratensiunea hidrogenului. Atunci se poate spune că procesul de coroziune cu degajare de hidrogen va decurge cu o viteză finită dacă

$$e_A < e_{H_2} - \eta_{0,1}, \tag{26}$$

în care $\eta_{0,1}$ este supratensiunea hidrogenului pe metalul respectiv la o densitate de curent de 0,1 mA/cm².

În cazul plumbului în acid clorhidric și al zincului în soluție de sulfat de sodiu, condiția (26) nu este satisfăcută, deoarece, atît pe plumb cît și pe zinc, hidrogenul se descarcă cu o mare supratensiune, de ordinul a 0,6 — 0,7 V. De aceea, la intensități finite de curent, practic nici una din aceste două reacții nu se va produce cu o viteză însemnată. O dată cu creșterea concentrației ionilor de hidrogen, potențialul rever-

sibil al hidrogenului se deplasează spre valori mai pozitive. Astfel, într-o soluție 1n de acid sulfuric, o degajare vizibilă de hidrogen pe un catod de zinc are loc la aproximativ —0,7 V. Această valoare este atît de apropiată de valoarea potențialului de dizolvare al zincului, încît este de așteptat o dizolvare înceată a zincului în soluții puternic acide. Într-adevăr, zincul pur se dizolvă relativ lent în asemenea condiții.

Cînd zincul conține impurități de metale mai nobile, care pot funcționa ca microcatozi pe care hidrogenul se descarcă cu o mică supratensiune, cele două procese, catodic și anodic, fiind separate în spațiu, descărcarea hidrogenului poate avea loc la un potențial mult mai puțin negativ. Prin urmare, condiția (26) poate fi mult mai ușor satisfăcută, iar în conformitate cu relația (24) supratensiunea hidrogenului η_C fiind mai mică, intensitatea curentului de coroziune va crește. Relația (24) mai arată că intensitatea curentului de coroziune va fi cu atît mai mare, cu cît e_C — potențialul de descărcare al hidrogenului — este mai pozitiv, adică cu cît soluția este mai acidă și cu cît e_A și η_A sînt mai mici, adică cu cît metalul de bază are un potențial de descărcare mai negativ și se polarizează mai puțin.

Coroziunea prin depolarizare cu oxigen. În cazurile de coroziune discutate pînă acum s-a considerat drept proces catodic numai descărcarea ionului hidrogen. Pe sectoarele catodice ale microelementelor pot avea loc procese de reducere a unor substanțe, care decurg la un potențial mult mai pozitiv decît potențialul hidrogenului. Aceste substanțe se numesc, după cum se știe, depolarizatoare. Un caz foarte frecvent este prezența în soluție a oxigenului din aer. Dacă nu se iau precauții speciale pentru a împiedica pătrunderea oxigenului în electrolit, atunci condițiile în care are loc coroziunea metalului se modifică total.

Reacțiile care pot avea loc în acest caz, în mediu acid, sînt

$$O_2 + 4H^+ + 4\varepsilon \longrightarrow 2\ H_2O \qquad \text{cu } e^\circ = +1{,}229\ \text{V} \tag{27}$$

iar în mediu alcalin

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,\varepsilon \longrightarrow 4\ OH^- \qquad \text{cu } e^\circ = +0{,}402\ \text{V} \tag{28}$$

Prin urmare, în prezența oxigenului, porțiunile catodice vor funcționa ca electrozi de oxigen, de un tip special.

Supratensiunile proceselor (27) și (28) sînt în multe cazuri și mai mari decît supratensiunea hidrogenului. Deoarece, însă, potențialul reversibil al electrodului de oxigen este cu 1,23 V mai pozitiv decît al celui de hidrogen, la viteze egale ale procesului potențialul de ionizare al oxigenului este totdeauna mai pozitiv decît cel de descărcare al hidrogenului, iar dacă se compară procesele la potențiale egale, atunci viteza de ionizare este totdeauna mai mare decît viteza de descărcare a hidrogenului.

La procesele de coroziune prin depolarizare cu oxigen factorul hotărîtor este prezența oxigenului și acumularea lui continuă în imediata vecinătate a catodului, în ritmul folosirii lui la procesul catodic.

Dacă în lanțul proceselor de coroziune difuziunea oxigenului la catod este procesul cel mai lent, atunci desigur ea va determina viteza întregului proces. Prin urmare, toți factorii care măresc viteza de difuziune a oxigenului spre sectoarele catodice vor mări concomitent și viteza procesului de coroziune, și invers. În acest caz, o agitare intensă poate accelera mult viteza procesului.

În cazul cînd procesul de coroziune este controlat de difuziunea oxigenului spre catod, se constată că natura metalului, care joacă rolul de catod, nu influențează viteza de coroziune. Acest lucru era de așteptat, deoarece difuziunea oxigenului fiind stadiul lent, supratensiunea oxigenului pe metal joacă un rol secundar. Cînd concentrația oxigenului în soluție este foarte mare, se constată o puternică influență a naturii catodului asupra intensității curentului de coroziune, deoarece difuziunea oxigenului nemaifiind stadiul lent, apare pe primul plan rolul supratensiunii oxigenului. Valoarea ei depinde însă de natura metalului catodic.

Acestui tip de coroziune îi aparțin o serie de cazuri extrem de importante din punct de vedere practic, ca de exemplu coroziunea fierului și a oțelului în soluții neutre de electroliți (apă minerală, apă de mare, aer umed etc.), coroziunea zincului în multe soluții neutre etc.

Pe lîngă procese tipice de coroziune prin depolarizare cu oxigen, adeseori se pot întîlni și procese mixte: depolarizare cu oxigen și hidrogen. Un caz tipic este coroziunea aluminiului în soluții neutre.

Coroziunea prin aerație diferențială. Un caz interesant de coroziune are loc atunci cînd depolarizantul, de obicei oxigenul, este repartizat neuniform pe suprafața metalului. Dacă oxigenul are acces numai către unele sectoare ale suprafeței, atunci pe aceste porțiuni depolarizarea se va produce mult mai ușor decît pe altele. De aceea, potențialul acestor sectoare va deveni mai pozitiv decît al sectoarelor mai puțin aerate și va lua naștere un element galvanic în care sectorul aerat va fi catod față de sectorul neaerat; acesta va deveni anod și se va dizolva.

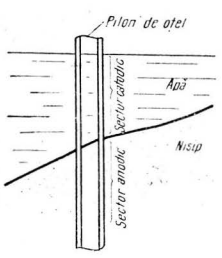


Fig. 158. Apariția elementului de aerație diferențială pe un pilon de oțel.

Apariția unei coroziuni în cazul unei aerații diferențiale se poate demonstra foarte simplu prin următoarea experiență. Se introduce o soluție de clorură de sodiu într-un vas de sticlă în care se găsește un cilindru de porțelan poros. În vas și în cilindru se mai introduce cîte o fișie de tablă de zinc, tăiate din aceeași tablă de zinc. Ambele metale se leagă la un galvanometru. Desigur, prin sistem nu va trece curent electric. Dacă se barbotează prin una din soluții oxigen, se observă apariția unei forțe electromotoare și trecerea curentu-

lui electric. Direcția curentului arată că electrodul care se găsește în soluția saturată cu oxigen este catodul, iar celălalt electrod, la care oxigenul aproape nu pătrunde, funcționează ca anod și se dizolvă.

Teoria coroziunii în cazul unei aerații diferențiale explică o serie de fapte care se observă în practică și au o importanță deosebită.

Dacă pe suprafața unei table de oțel se găsește o picătură de apă, se constată că ruginirea are loc în mijlocul picăturii, iar pe părțile marginale ale picăturii coroziunea nu are loc. Această repartiție a coroziunii poate fi explicată foarte bine printr-o aerație diferențială: sectoarele marginale devin sectoare catodice, iar sectoarele din centrul picăturii, slab aerate, vor fi sectoare anodice și se vor coroda.

În mod analog se prezintă cazul coroziunii unui pilon de oțel în apă, partea inferioară fiind fixată în nisip (fig. 158). Se constată că părțile acoperite cu nisip, la care oxigenul pătrunde mai greu, se corodează mai ușor.

Teoria explică de asemenea și faptul că fierul ruginește în special pe sectoarele acoperite de rugină umedă. Accesul aerului în aceste sectoare este mult îngreuiat și prin urmare ele vor funcționa, față de sectoarele aerate, drept anozi și se vor coroda.

CAPITOLUL XVI.

ACUMULATOARE

Se numesc *acumulatoare* sau *elemente secundare* elementele galvanice ale căror substanțe active se pot regenera prin trecerea, în sens invers, a unui curent electric exterior. Teoretic, orice element galvanic reversibil poate servi drept acumulator; în realitate, sînt adecvate acestui scop numai acele elemente la care atît substanțele inițiale cît și produșii de reacție sînt practic insolubili și care folosesc un singur electrolit. Aceste condiții sînt satisfăcute de acumulatoarele de plumb și de acumulatoarele alcaline, singurele care au dobîndit importanță tehnică.

A. ACUMULATOARE DE PLUMB

Acumulatorul de plumb a fost descoperit în anul 1859 de C. Planté, studiind polarizarea unei celule formate din doi electrozi de plumb în acid sulfuric. La trecerea curentului prin această celulă, la catod se degajă hidrogen, iar anodul se acoperă cu un strat brun-închis de bioxid de plumb. Dacă după întreruperea electrolizei se leagă cei doi electrozi, va trece un curent apreciabil, și anume de la electrodul acoperit cu bioxid de plumb spre electrodul de plumb metalic. Această celulă va putea deci funcționa ca un element secundar sau acumulator.

Dacă se schimbă sensul curentului de electroliză, bioxidul de plumb, inițial format, se va reduce la plumb metalic fin divizat, iar celălalt electrod, la rîndul lui, se va acoperi cu bioxid de plumb. Schimbînd sensul curentului de mai multe ori, operație numită în tehnică *„formarea plăcilor"*, se constată că stratul de bioxid de plumb, respectiv de plumb metalic fin divizat, se îngroașă vizibil. Concomitent crește și *„capacitatea"* acumulatorului, adică crește cantitatea de electricitate pe care o poate ceda elementul, în timpul descărcării.

O nouă perfecționare a acumulatoarelor de plumb s-a înregistrat în anul 1881, prin aplicarea pe suprafața foilor de plumb a unei paste formate din miniu și acid sulfuric. Substanțele active se formează din această pastă într-o fracțiune din timpul necesar „formării" plăcilor lui Planté.

Mai tîrziu foile de plumb au fost înlocuite cu o rețea specială, care reține mult mai bine masa activă. Pentru fabricarea acestor rețele, în loc de plumb se folosește un aliaj de plumb-stibiu, cu proprietăți mecanice mult mai bune.

Teoria dublei sulfatări. Acumulatorul de plumb este format dintr-un electrod de plumb acoperit cu bioxid de plumb, care formează electrodul pozitiv, şi dintr-un electrod de plumb metalic fin divizat, electrodul negativ. Drept electrolit serveşte o soluţie de acid sulfuric 20—40% ($d \approx 1{,}15 - 1{,}30$).

Acumulatorul încărcat poate fi reprezentat în modul următor:

$$+ \; PbO_2 \mid \text{soluţie apoasă de } H_2SO_4 \mid Pb \; - \qquad (1)$$

Reacţiile care au loc în acumulator la descărcare sînt următoarele: La electrodul pozitiv:

$$PbO_2 + 4H^+ + 2\varepsilon \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O \qquad (2)$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \qquad (3)$$

sau

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2\varepsilon \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O \qquad (4)$$

La electrodul negativ:

$$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2\varepsilon \qquad (5)$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \qquad (6)$$

adică

$$Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2\varepsilon \qquad (7)$$

Deoarece ambii electrozi sînt reversibili, procesele care au loc la trecerea curentului, la încărcare, sînt inverse cu cele ce au loc la descărcare. Prin urmare, reacţia totală care are loc în acumulator, atît la încărcare cît şi la descărcare, poate fi scrisă sub formă de sumă a proceselor separate de electrod. La trecerea a 2 F, reacţia totală va fi

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O \qquad (8)$$

Teoria exprimată prin această ecuaţie este cunoscută sub numele de *teoria dublei sulfatări*, deoarece ea presupune formarea sulfatului de plumb la ambii electrozi. Ea este cea mai verosimilă dintre toate teoriile propuse pentru explicarea proceselor care au loc în acumulatoarele de plumb.

Prezenţa bioxidului de plumb în placa pozitivă a acumulatorului încărcat poate fi stabilită prin măsurarea potenţialului şi compararea lui cu potenţialul unor oxizi de plumb cunoscuţi.

Prezenţa plumbului spongios în placa negativă este neîndoielnică, putînd fi stabilită analitic.

Formarea sulfatului de plumb pe ambii electrozi la descărcare a fost confirmată de nenumărate ori de diferiţi cercetători, care au arătat că în reacţiile de descărcare şi de încărcare cantităţile de bioxid de plumb şi sulfat de plumb se găsesc în concordanţă cu legile lui Faraday. Din ecuaţia (8) se vede că în procesul de descărcare a acumu-

latorului, la trecerea a $2F$, din electrolit se îndepărtează două molecule de acid sulfuric și se formează două molecule de apă. Acest lucru a fost confirmat experimental.

Dovada cea mai concludentă a teoriei dublei sulfatări este concordanța dintre valoarea calculată a forței electromotoare, pe baza reacției chimice, și valoarea determinată experimental.

Calculul termodinamic al forței electromotoare. Variația energiei libere, în cazul reacției totale ce are loc în acumulatorul de plumb [ecuația (8)], este dată de relația

$$\Delta G = 2\Delta G_{PbSO_4} + 2\Delta G_{H_2O} - 2\Delta G_{H_2SO_4} - \Delta G_{PbO_2} \qquad (9)$$

În tabelele termochimice[1]) se găsesc următoarele valori ale lui ΔG°_{298} pentru diferitele componente ale reacției:

$$\Delta G^\circ_{PbO_2} = -52{,}34 \text{ kcal/mol}$$
$$\Delta G^\circ_{PbSO_4} = -193{,}89 \text{ kcal/mol}$$
$$\Delta G^\circ_{H_2O} = -56{,}69 \text{ kcal/mol}$$
$$\Delta G^\circ_{H_2SO_4} = -177{,}34 \text{ kcal/mol}$$

de unde

$$\Delta G^\circ = -2 \cdot 193{,}89 - 2 \cdot 56{,}69 + 2 \cdot 177{,}34 + 52{,}34 = -94{,}14 \text{ kcal/mol.}$$

După cum se știe

$$-\Delta G = \tau_{max} = 0{,}239\, zFE \qquad (10)$$

în care 0,239 este coeficientul de transformare a waților în calorii.

Prin urmare

$$E = \frac{94\,140}{23\,060 \cdot 2} = 2{,}041 \text{ V.}$$

Pentru calcularea forței electromotoare a acumulatorului de plumb se poate folosi și relația lui Gibbs-Helmholtz:

$$E = \frac{-\Delta H}{23\,060 \cdot 2} + T\frac{dE}{dT}. \qquad (11)$$

Pentru aceasta trebuie să se cunoască efectul termic al reacției (8) și valoarea coeficientului de temperatură.

Efectul termic ΔH al reactiei se poate calcula din căldurile de formare ale compușilor care participă la reacție, după legea lui Hess.

În tabele termochimice[1]) se găsesc următoarele valori ale căldurii de formare ΔH°_{298} pentru diferitele componente ale reacției:

$\Delta H^\circ_{PbO_2} = -66{,}12$ kcal/mol; $\Delta H^\circ_{H_2O} = -68{,}317$ kcal/mol;

$\Delta H^\circ_{PbSO_4} = -219{,}50$ kcal/mol; $\Delta H^\circ_{H_2SO_4}$ la diluție infinită $= -216{,}9$ kcal/mol

[1]) **В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциаль в водных растворах, И. И. Л., Москва**, 1954.

de unde

$$\Delta H = -2 \cdot 219{,}50 - 2 \cdot 68{,}317 + 2 \cdot 216{,}9 + 66{,}12 = -75{,}710 \text{ kcal.}$$

Valoarea 75,710 kcal reprezintă efectul termic în cazul unei diluții infinite a acidului sulfuric. Efectul termic pentru orice altă concentrație a acidului se poate obține adăugînd la valoarea de mai sus conținutul caloric molar (relativ) al acidului sulfuric la concentrația respectivă (v. tabela 63).

Tabela 63

Conținutul caloric molar al acidului sulfuric

Diluția, moli H_2O la 1 mol H_2SO_4	H_2SO_4 %	Densitatea la 25°C	Conținutul caloric molar (relativ) la 25°C kcal	Căldura specifică la 25°C cal/grd	Diluția, moli H_2O la 1 mol H_2SO_4	H_2SO_4 %	Densitatea la 25°C	Conținutul caloric molar (relativ) la 25°C kcal	Căldura specifică la 25°C cal/grd
0	100	1,829	23,54	0.337	25	17,88	1,127	6.07	0,854
—	93,19	1,833	20,35	0.370	50	9,82	1,066	5,78	0,918
1	84,48	1,774	16,72	0,442	100	5,16	1,034	5,62	0,955
2	73,13	1,648	13,58	0,466	200	2,65	1,017	5,41	0,976
3	64,47	1,548	11,66	0,501	400	1,34	1,009	5,02	0,937
5	52,13	1,416	9,45	0,582	1 600	0,34	1,002	4,04	0,997
10	35,25	1,262	7,30	0,722	6 400	0,08	—	2,90	—
15	26,63	1,19-	6,55	0,789	25 600	0,02	—	1,54	—
20	21,40	1,150	6,23	0,831		0,00	1,000	0,00	0,9989

De exemplu, pentru o diluție de 1 mol H_2SO_4 : 10 mol H_2O ($d \approx \approx 1{,}26$), efectul termic va fi:

$$\Delta H = -75{,}710 - 2 \cdot 7{,}300 = -90{,}310 \text{ kcal.}$$

Coeficientul de temperatură $\frac{dE}{dT}$ fiind aproximativ egal cu 0,0003 V/grd, pentru forța electromotoare a acumulatorului se obține valoarea

$$E = \frac{90\,310}{23\,060 \cdot 2} + 298 \cdot 0{,}0003 = 2{,}047 \text{ V.}$$

Forța electromotoare măsurată direct, pentru această concentrație a acidului, este 2,07 V.

Potențialul electrozilor. Procesele care au loc la cei doi electrozi, la descărcarea și încărcarea acumulatorului, pot fi reprezentate în conformitate cu teoria dublei sulfatări.

Pentru potențialul electrodului negativ se poate scrie

$$e_n = e_n^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} \cdot \qquad (12)$$

Potențialul standard (la 25°C) în ecuația (12) este de — 0,126 V. Activitatea ionilor Pb^{2+} este însă determinată de produsul de solubilitate al sulfatului de plumb. În acest caz se poate scrie [în concordanță și cu ecuația (7)]

$$e_n = e_n^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{S\,PbSO_4}}{a_{SO_4^{2-}}}. \qquad (13)$$

Produsul de solubilitate al sulfatului de plumb are valoarea $1{,}3 \times 10^{-8}$ și, fiind puțin influențat de concentrația acidului sulfuric, în domeniul de concentrație folosit în acumulatoare, poate fi înglobat în potențialul standard:

$$e_n = e_n^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{2-}}. \qquad (14)$$

Din ecuația (13) și din valoarea produsului de solubilitate al sulfatului de plumb, potențialul standard al ecuației (14) este de — 0,358 V.

Conform cu ecuația (4), potențialul electrodului pozitiv se poate scrie

$$e_p = e_p^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^4 \cdot a_{SO_4^{2-}}}{a_{H_2O}^2}. \qquad (15)$$

Potențialul standard al ecuației (15) este egal cu 1,685 V.

Din ecuația (15) se vede că potențialul electrodului pozitiv depinde în mai mare măsură de concentrația acidului sulfuric decît potențialul electrodului negativ, deoarece de concentrația acidului depinde atît a_{H^+} cît și $a_{SO_4^{2-}}$.

Forța electromotoare a acumulatorului va fi dată de diferența dintre potențialul plăcii pozitive și al celei negative:

$$E = e_p - e_n = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^4 \cdot a_{SO_4^{2-}}^2}{a_{H_2O}^2} \qquad (16)$$

sau

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}}}{a_{H_2O}}, \qquad (17)$$

în care E° are valoarea $e_p^\circ - e_n^\circ = 1{,}685 - (-0{,}358) = 2{,}043$ V.

Activitatea apei în soluții de acid sulfuric variază mai puțin decît activitatea acidului. Astfel, în domeniul de concentrație folosit în acumulatoarele de plumb, în timp ce activitatea apei variază de 1,5 ori, activitatea acidului variază de aproximativ 20 ori.

De aceea, în primă aproximație, activitatea apei poate fi considerată constantă și se poate scrie

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}}. \qquad (18)$$

Activitatea acidului sulfuric este legată de activitatea medie și de activitatea ionilor săi prin relația:

$$a_{H_2SO_4} = a^2_{H^+} \cdot a_{SO_4^{2-}} = a^3_{\pm H_2SO_4} \cdot \tag{19}$$

În acest caz, ecuația (18) se mai poate scrie

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{H_2SO_4} = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a^3_{\pm H_2SO_4} \cdot \tag{20}$$

Din schema reacțiilor de încărcare și de descărcare [relația (8)] se vede că la descărcare concentrația acidului scade, și anume mai mult la polul pozitiv, deoarece aici se formează și apă, iar la încărcare crește. Această variație a concentrației are limitele extreme între 2 mol/l ($d \approx 1{,}49$) și 3 mol/l ($d \approx 1{,}18$). În acest interval de concentrație activitatea medie este aproximativ funcție liniară de concentrație și în acest caz se poate scrie

$$E \approx E^\circ + \frac{RT}{F} \ln [H_2SO_4]^3. \tag{21}$$

Prin urmare, scăderea concentrației acidului sulfuric (descărcare) duce la scăderea forței electromotoare, și invers.

Calculul forței electromotoare poate fi efectuat cu ajutorul ecuației (20), cunoscînd activitatea acidului sulfuric la molalitatea respectivă m.

Ecuația (20) se mai poate scrie sub forma

$$E = E^\circ + \frac{3RT}{F} \ln a_{\pm H_2SO_4} = E^\circ + \frac{3RT}{F} \ln \gamma_\pm m_\pm = E^\circ + \frac{3RT}{F} \ln \gamma_\pm m \left(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} \tag{22}$$

în care $\gamma_\pm$ este coeficientul mediu de activitate, iar $m_\pm = m\left(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}$ este molalitatea medie. În cazul acidului sulfuric, factorul $\left(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}$ este egal cu $4^{1/3}$, adică 1,587.

În tabele sînt date următoarele valori ale coeficientului mediu de activitate pentru acid sulfuric:

$m = 2$;	$\gamma_\pm = 0{,}124$;
$m = 3$;	$\gamma_\pm = 0{,}141$;
$m = 4$;	$\gamma_\pm = 0{,}171$.

Din aceste date se calculează, în conformitate cu ecuația (22), următoarele valori ale forței electromotoare, la 25°C:
Pentru $m = 2$

$$E = E^\circ + \frac{3RT}{F} \ln \gamma_\pm m \cdot 4^{1/3} =$$

$$= 2{,}043 + 3 \cdot 0{,}0592 \lg 0{,}124 \cdot 2 \cdot 1{,}587 =$$
$$= 2{,}043 - 0{,}071 = 1{,}970 \text{ V}.$$

Pentru $m = 3$

$$E = 2{,}043 - 0{,}030 = 2{,}013 \text{ V}.$$

Pentru $m = 4$

$$E = 2{,}043 + 0{,}006 = 2{,}049 \text{ V}.$$

În tabela 64 sînt date, pentru comparație, valorile forței electromotoare a acumulatorului de plumb, la diferite molalități și temperaturi, după H. S. Herned și W. J. Hamer.

Tabela 64

Forța electromotoare și coeficienții de temperatură ai acumulatorului de plumb

Molalitatea acidului sulfuric	$E_{0°C}$	$E_{25°C}$	$a \cdot 10^{-6}$	$b \cdot 10^{-8}$	Molalitatea acidului sulfuric	$E_{0°C}$	$E_{25°C}$	$a \cdot 10^{-6}$	$b \cdot 10^{-8}$
1	1,9174	1,9194	56,1	108	5	2,0850	2,0897	167	87
2	1,9661	1,9710	159	103	6	2,1191	2,1237	162	85
3	2,0087	2,0137	178	97	7	2,1507	2,1550	153	80
4	2,0479	2,0529	177	91					

Cu ajutorul relației

$$E = E° + at + bt^2 \tag{23}$$

și al coeficienților de temperatură a și b, de asemenea cuprinși în tabelă, se pot calcula valorile forței electromotoare la orice temperatură cuprinsă între 0 și 60°C.

Curbele de încărcare și de descărcare. Tensiunea de încărcare, respectiv de descărcare, a acumulatorului de plumb pot fi exprimate prin relațiile

$$V_{inc} = E + IR' + \eta_i' \tag{24}$$

$$V_{desc} = E - IR'' - \eta_i'' \tag{25}$$

în care E este forța electromotoare a acumulatorului, R' și R'' — rezistența ohmică la încărcare, respectiv la descărcare, iar η_i' și η_i'' — valorile polarizărilor respective.

Rezistența ohmică la încărcare și la descărcare se schimbă o dată cu variația concentrației acidului sulfuric. Valorile polarizărilor depind de intensitatea curentului, de concentrația acidului, de temperatură, de construcția electrozilor etc. De aceea, variația tensiunii în timpul încărcării și descărcării, în condiții diferite, se desfășoară inegal. Alura curbelor, pentru regimuri normale de lucru, rămîne însă aceeași. În fig. 159 sînt reprezentate curbele de încărcare și de descărcare ale acumulatorului de plumb ce conține acid sulfuric 20%, la o densitate de curent de 0,5 A/dm².

La încărcare, tensiunea crește repede de la 2,1 V la 2,17 V (porțiunea *A-B*), apoi scade brusc la 2,13 V (porțiunea *B-C*), după care ur-

mează perioada principală de încărcare, cînd tensiunea crește treptat pînă la 2,2 V. Cînd s-a atins 2,2—2,3 V, începe degajarea gazelor la electrozi și tensiunea crește destul de repede la 2,6 V (porțiunea *D-E*).

La întreruperea curentului de încărcare, forța electromotoare scade repede, apropiindu-se asimptotic de valoarea normală de 2—2,1 V, corespunzătoare concentrației acidului.

La descărcare, tensiunea scade repede la 1,92 V (porțiunea *F-G*), apoi crește puțin în mod brusc (*G-H*) și rămîne la această valoare un timp îndelungat. Spre sfîrșitul descărcării ea scade pînă la 1,8 V. Dacă acumulatorul este descărcat mai departe, ceea ce nu se obișnuiește, atunci tensiunea scade foarte repede pînă la zero (*I-J*).

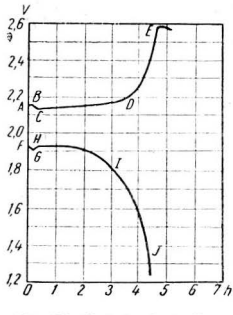


Fig. 159. Curbele de încărcare și de descărcare ale acumulatorului de plumb.

Diferența mare dintre curbele de încărcare și de descărcare nu poate fi explicată numai prin efectul variației concentrației totale a acidului sulfuric asupra valorii forței electromotoare și a căderii ohmice *IR*. Concentrația acidului se schimbă relativ puțin în timpul încărcării și descărcării. Rezistența acumulatoarelor mici are o valoare de cîteva sutimi de ohm și nu poate determina căderi ohmice mai mari de 50 mV. Diferența mare dintre curbele de încărcare și de descărcare, de ordinul a cîtorva zecimi de volți, nu poate fi explicată decît pe baza unei polarizări accentuate.

Căderea bruscă a tensiunii în primul moment al descărcării se explică prin scăderea concentrației acidului în porii masei active, pînă la o diferență de concentrație capabilă să asigure difuziunea cantității de acid sulfuric necesară reacției (8).

Scăderea lentă de tensiune, în perioada principală de descărcare, este determinată pe de o parte de scăderea aciditații totale, iar pe de altă parte, de împiedicarea difuziunii spre particulele aflate mai adînc în interiorul masei active. Pentru a asigura difuziunea aceleiași cantități de acid sulfuric, este necesar să crească diferența de concentrație, ceea ce se realizează cu scăderea și mai accentuată a concentrației din interiorul porilor.

Un rol important în procesul de descărcare pare să-l aibă și pasivitatea *mecanică* a electrodului negativ, care apare în urma acoperirii unei mari părți a suprafeței electrodului cu un strat neconducător de cristale de sulfat de plumb și care determină o deplasare apreciabilă a potențialului spre valori mai pozitive. Pentru a explica în mod satisfăcător curba de descărcare a acumulatorului nu este necesar să se țină seamă de porozitatea plăcii negative.

În fig. 160 este reprezentată variația potențialului anodului lustruit de plumb în soluție de acid sulfuric, în funcție de cantitatea de electricitate trecută. Originea axei ordonatelor corespunde cu potențialul reversibil al plumbului în soluție de acid sulfuric, saturată cu sulfat de plumb.

La o polarizare anodică, potențialul electrodului de plumb se deplasează de la început spre valori mai pozitive. La densități mici de curent polarizarea electrochimică este neglijabilă și nu poate explica această deplasare a potențialului. Se pare că ea este provocată de creșterea concentrației ionilor Pb^{2+} în apropierea suprafeței electrodului. La atingerea unei suprasaturări oarecare a soluției cu sulfat de plumb, acesta începe să cristalizeze pe suprafața electrodului, ceea ce duce la micșorarea suprasaturării și, legat de aceasta, la scăderea potențialului (porțiunea *A-B* pe curbă). La apariția primelor cristale de sulfat de plumb pe suprafața electrodului, potențialul nu revine la valoarea de echilibru, deoarece soluția rămîne mai departe suprasaturată, deși într-o mai mică măsură decît înainte de formarea stratului de sulfat de plumb. Gradul de suprasaturare, care persistă și după separarea cristalelor de sulfat de plumb, depinde pe de o parte de densitatea curentului de polarizare, iar pe de altă parte, de viteza de cristalizare a sulfatului de plumb.

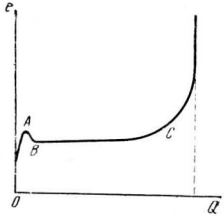


Fig. 160. Variația potențialului e al electrodului de plumb, în soluție 10 n de acid sulfuric, în funcție de cantitatea Q de electricitate trecută.

După trecerea unei anumite cantități de electricitate Q, dacă se continuă mai departe electroliza, potențialul electrodului crește la început lent, apoi brusc. Deplasarea bruscă a potențialului spre valori mai pozitive (punctul C), care pare instantanee, este provocată de creșterea densității de curent în porii stratului izolant de sulfat de plumb, la sfîrșitul procesului de acoperire a suprafeței electrodului.

Deplasarea potențialului electrodului negativ spre valori mai pozitive atrage după sine scăderea forței electromotoare a elementului galvanic în funcțiune. Dacă se consideră, în primă aproximație, constant potențialul electrodului pozitiv, forma curbei de descărcare a acumulatorului de plumb este în perfectă concordanță cu forma curbei de polarizare a anodului de plumb.

Capacitatea acumulatorului de plumb. Acumulatoarele nu pot fi descărcate pînă la folosirea integrală a energiei electrice. Capacitatea acumulatorului de plumb scade o dată cu creșterea densității de curent și cu scăderea temperaturii.

La mărirea densității de curent, curbele de încărcare se urcă brusc, în timp ce curbele de descărcare scad brusc. O reprezentare sugestivă

a influenței intensității și, deci, a densității curentului o dau curbele de încărcare și de descărcare din fig. 161.

În mod analog se schimbă curbele sub influența temperaturii (fig. 162). Cu cît temperatura este mai joasă, cu atît sînt mai bruște creșterea curbelor de încărcare și scăderea curbelor de descărcare. În momentul înghețării electrolitului, forța electromotoare scade brusc și acumulatorul încetează de a mai funcționa.

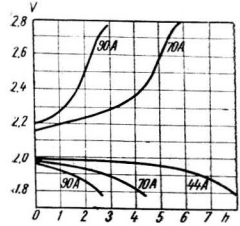


Fig. 161. Influența intensității curentului asupra curbelor de încărcare și de descărcare.

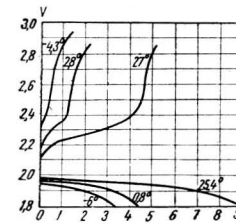


Fig. 162. Influența temperaturii asupra curbelor de încărcare și de descărcare.

Concentrația acidului sulfuric influențează de asemenea capacitatea acumulatorului de plumb. Prin mărirea concentrației acidului, forța electromotoare a acumulatorului crește. Folosirea unui acid concentrat este probabil nefavorabilă procesului de încărcare, în schimb exercită o influență pozitivă la descărcare. Concentrația acidului este însă limitată prin faptul că acidul prea concentrat atacă puternic placa negativă și prin aceasta autodescărcarea, adică scăderea capacității acumulatorului în timp, crește foarte mult.

Influența densității de curent asupra curbelor de încărcare și de descărcare se explică de obicei prin faptul că, o dată cu creșterea densității, crește și diferența dintre concentrația acidului din porii masei active și din exterior.

Influența temperaturii se datorește faptului că, o dată cu scăderea ei, pe de o parte crește rezistența interioară și pe de altă parte se mărește viscozitatea electrolitului și prin aceasta difuziunea este mult îngreuiată.

O influență hotărîtoare asupra capacității acumulatorului pare să aibă și pasivitatea mecanică a electrodului de plumb. În urma pasivizării electrodului de plumb, reacția (8) nu se petrece pînă la sfîrșit. Din cantitatea de plumb spongios prezentă se folosește numai o parte oarecare, a cărei valoare determină capacitatea acumulatorului.

Cantitatea de electricitate necesară pentru completa pasivizare a plumbului corespunde formării unui strat de sulfat de plumb de o anumită grosime. Grosimea aceasta este determinată de condițiile de cris-

talizare a sulfatului de plumb pe suprafața plumbului. După cum s-a arătat la pasivizarea mecanică a plumbului, grosimea stratului pasivizator de sulfat de plumb este cu atît mai mare, cu cît viteza de creștere a cristalelor în direcție perpendiculară pe suprafața electrodului este mai accentuată. Raportul vitezelor de creștere în direcție paralelă și perpendiculară pe suprafața electrodului este în strînsă legătură cu solubilitatea sulfatului de plumb și cu gradul de suprasaturare al soluției de sulfat de plumb din imediata vecinătate a electrodului.

Factorii care favorizează suprasaturarea soluției, cum este mărirea densității de curent, scăderea temperaturii sau scăderea solubilității sulfatului de plumb datorită schimbării concentrației acidului sulfuric, favorizează de asemenea și formarea unor straturi pasivizatoare mai subțiri. Cu scăderea grosimii stratului pasivizator scade și cantitatea de electricitate care se poate obține prin descărcarea acumulatorului de plumb, deci scade și capacitatea lui.

Din studiul pasivității anodice se știe că între cantitatea de electricitate Q necesară pasivizării și densitatea de curent anodică de polarizare I există relația

$$QI^n = K, \tag{26}$$

în care n și K sînt constante. În cazul unui anod de plumb metalic, neted, valoarea lui n variază între 0,1 și 0,4.

Deoarece cantitatea de electricitate este dată de produsul dintre intensitatea curentului și timp, relația (26) se mai poate scrie sub forma

$$I^{n'}t = K, \tag{27}$$

în care n' este de asemenea o constantă.

Relația (27) este identică ca formă cu relația empirică dintre intensitatea curentului de descărcare și durata de descărcare a acumulatorului de plumb, propusă de P a i k a r t încă în anul 1897.

B. ACUMULATOARE ALCALINE

Acumulatorul alcalin se compune dintr-un vas conținînd drept electrolit o soluție de hidroxid de potasiu, uneori cu un adaos mic de hidroxid de litiu, și electrozii cufundați în soluția de electrolit. Ca electrod pozitiv al acumulatorului alcalin servește hidroxidul nichelic, cu un adaos de nichel metalic pentru a-i asigura conductibilitatea electrică, iar ca electrod negativ servește sau fier fin divizat cu un mic adaos de oxid de mercur, sau un amestec de fier și cadmiu spongios.

Acumulatoarele industriale moderne se pot împărți în acumulatoare cu fier-nichel și acumulatoare cu cadmiu-nichel.

Teoria acumulatoarelor alcaline. a) Lanțul electrochimic al acumulatorului fier-nichel poate fi scris sub forma

$$+ \; Ni_2O_3 \mid \text{soluție apoasă de KOH} \mid Fe \; - \tag{28}$$

Reacțiile care au loc la descărcare în acumulator sînt:
La electrodul pozitiv

$$Ni_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2\,Ni^{3+} + 6\,OH^- \quad (29)$$
$$2Ni^{3+} + 2\varepsilon \rightarrow 2\,Ni^{2+} \quad (30)$$
$$2Ni^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2\,NiO + 2\,H_2O \quad (31)$$

sau $$Ni_2O_3 + H_2O + 2\varepsilon \rightarrow 2NiO + 2OH^- \quad (32)$$

La electrodul negativ

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\varepsilon \quad (33)$$
$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow FeO + H_2O \quad (34)$$

sau $$Fe + 2OH^- \rightarrow FeO + H_2O + 2\varepsilon \quad (35)$$

La încărcarea acumulatorului, procesele care au loc la trecerea curentului sînt inverse cu cele de la descărcare. Reacția totală ce are loc în acumulator, atît la încărcare cît și la descărcare, poate fi scrisă sub formă de sumă a proceselor separate de electrod. La trecerea a $2F$, reacția totală se va scrie

$$Ni_2O_3 + Fe \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} 2NiO + FeO \quad (36)$$

Conform reacției (36), electrolitul nu ia parte la reacție și concentrația lui nu trebuie să varieze în timpul descărcării și încărcării. Într-adevăr, se observă o slabă creștere a concentrației electrolitului la descărcare și scăderea ei la încărcare. Astfel, în aparatele tehnice, după o descărcare de nouă zile, concentrația electrolitului crește de la 1,21 la 1,24 g/cm^3.

Această variație a concentrației electrolitului se atribuie faptului că toți oxizii care participă la reacțiile din acumulator sînt într-o stare mai mult sau mai puțin hidratată. Prin urmare, un număr oarecare de molecule de apă participă la reacție, ceea ce atrage după sine variația concentrației electrolitului în procesele de descărcare și încărcare.

Pentru a exprima participarea electrolitului la reacție, unii autori formulează reacția (36) în felul următor:

$$Ni_2O_3 \cdot 1{,}2\,H_2O + Fe + 1{,}8\,H_2O \rightleftarrows 2\,Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2 \quad (37)$$

În realitate, reacțiile sînt probabil și mai complexe. Chiar asupra naturii oxidului superior al nichelului părerile nu sînt unitare. Mulți autori consideră acest oxid ca o soluție solidă sau o serie de combinații între NiO_2 și NiO, cu o cantitate oarecare de apă de hidratare. În orice caz, electrodul funcționează reversibil ca un sistem $Ni(OH)_3$ — — $Ni(OH)_2$ cu un potențial standard $e^\circ = 0{,}49$ V. Trebuie să se menționeze că nu se cunoaște nici gradul de hidratare al oxizilor de fier care rezultă la descărcare. În timpul descărcării, cel puțin spre sfîrșitul procesului, pe lîngă oxidul feros ia naștere și oxid feric, ambii oxizi într-o stare de hidratare mai mult sau mai puțin accentuată.

b) Reacțiile ce au loc la descărcare în acumulatorul cadmiu-nichel se pot formula în modul următor:

La electrodul pozitiv reacția este identică cu cea din acumulatorul fier-nichel:

$$Ni_2O_3 + H_2O + 2\varepsilon \rightarrow 2NiO + 2OH^-$$

La electrodul negativ:

$$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2\varepsilon \quad (38)$$
$$Cd^{2+} + 2OH^- \rightarrow CdO + H_2O \quad (39)$$
$$Cd + 2OH^- \rightarrow CdO + H_2O + 2\varepsilon \quad (40)$$

Reacția totală, la trecerea a $2F$, se poate scrie

$$Ni_2O_3 + Cd \rightleftarrows 2NiO + CdO \quad (41)$$

Oxidul de cadmiu se obține și aici într-o stare hidratată, fără să i se cunoască compoziția exactă.

Calculul termodinamic al forței electromotoare. Deoarece nu se cunoaște cantitatea de apă de hidratare din compușii de reacție și nici gradul lor de oxidare nu este bine definit, calculul forței electromotoare a acumulatorului alcalin nu este posibil decît cu o oarecare aproximație.

Considerînd o serie de reacții posibile:

$$\text{I} \quad Fe + 2\,Ni(OH)_3 \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\,Ni(OH)_2$$
$$\text{II} \quad Fe + 3\,Ni(OH)_3 \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3\,Ni(OH)_2$$
$$\text{III} \quad Fe(OH)_2 + Ni(OH)_3 \rightleftarrows Fe(OH)_3 + Ni(OH)_2$$

din variația energiei libere sau din efectul termic al reacției se pot calcula valorile corespunzătoare ale forței electromotoare.

În tabelele termochimice[1]) se găsesc următoarele valori ale lui ΔH°_{298} și ΔG°_{298} pentru diferitele componente ale reacției:

	ΔH°	ΔG°
$Fe(OH)_2$	— 135,8	— 115,57
$Fe(OH)_3$	— 197,0	— 166,0
$Ni(OH)_2$	— 128,6	— 108,3
$Ni(OH)_3$	— 162,1	— 129,5

De aici se calculează următoarele valori ale lui ΔG° și ΔH°, pentru reacțiile I, II și III:

$$\Delta G^\circ_{\text{I}} = -115{,}57 - 2 \cdot 108{,}3 + 2 \cdot 129{,}5 = -73{,}17$$
$$\Delta H^\circ_{\text{I}} = -135{,}8 - 2 \cdot 128{,}6 + 2 \cdot 162{,}1 = -68{,}8$$
$$\Delta G^\circ_{\text{II}} = -166{,}0 - 3 \cdot 108{,}3 + 3 \cdot 129{,}5 = -102{,}4$$
$$\Delta H^\circ_{\text{II}} = -197{,}0 - 3 \cdot 128{,}6 + 3 \cdot 162{,}1 = -96{,}5$$
$$\Delta G^\circ_{\text{III}} = -166{,}0 - 108{,}3 + 129{,}5 + 115{,}57 = -29{,}23$$
$$\Delta H^\circ_{\text{III}} = -197{,}0 - 128{,}6 + 135{,}8 + 162{,}1 = -27{,}7$$

Din valorile lui ΔG° se calculează următoarele valori ale forței electromotoare (25°C): pentru reacția (I), $E = 1{,}58$ V; pentru reacția (II), $E = 1{,}48$ V, iar pentru reacția (III), $E = 1{,}26$ V.

[1]) V. lucr. cit. pag. 448.

Coeficientul de temperatură al acumulatorului fier-nichel umplut cu o soluție de hidroxid de potasiu 23,8% se poate lua egal cu 0,00024. Pentru 25°C termenul $T\frac{dE}{dT}$ din ecuația lui Gibbs-Helmholtz este egal cu 0,07 V.

Folosind valorile obținute mai sus pentru efectele termice ale celor trei reacții, se calculează, după relația lui Gibbs-Helmholtz, următoarele valori ale forței electromotoare; pentru reacția (I), $E = 1{,}56$ V; pentru reacția (II), $E = 1{,}47$ V, iar pentru reacția (III), $E = 1{,}27$ V.

Într-adevăr, valoarea stabilă a forței electromotoare a acumulatorului fier-nichel se poate admite egală cu 1,35 V. Neconcordanța acestei valori cu valorile calculate confirmă din nou ipoteza că în reacție participă hidrați mai complecși ai oxizilor de nichel și fier.

În cazul acumulatorului cadmiu-nichel se constată de asemenea o neconcordanță între forța electromotoare măsurată și cea calculată. Motivele sînt analoge cu cele de la acumulatorul fier-nichel.

Potențialul electrozilor. În conformitate cu reacția (35), potențialul electrodului negativ se poate scrie

$$e_n = e_n^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a^2_{OH^-}}, \qquad (42)$$

în care potențialul standard e_n° are valoarea — 0,877 V.

În conformitate cu reacția (32), potențialul electrodului pozitiv se poate scrie

$$e_p = e_p^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a^2_{OH^-}} \qquad (43)$$

unde potențialul standard e_p° are valoarea + 0,49 V.

Forța electromotoare a acumulatorului va fi dată de diferența dintre potențialul plăcii pozitive și al celei negative:

$$E = e_p - e_n = 0{,}49 - (-0{,}877) = 1{,}367 \text{ V}. \qquad (44)$$

Conform relației (44), forța electromotoare a acumulatorului fier-nichel trebuie să fie independentă de concentrația electrolitului. În realitate se observă o slabă variație a forței electromotoare în funcție de concentrația electrolitului. Astfel, la o variație a concentrației soluției de hidroxid de la 1 n la 5 n, forța electromotoare variază treptat de la 1,25 pînă la 1,33 V. Cauzele s-au arătat mai sus: la reacție participă oxizi hidratați și deci un număr oarecare de molecule de apă iau parte la reacție.

Din aceleași cauze se constată o oarecare dependență a forței electromotoare de concentrația hidroxidului și în cazul acumulatorului cadmiu-nichel. Valoarea ei în acest caz este de 1,30—1,34 V, prin urmare puțin mai mică decît în cazul acumulatorului fier-nichel.

Curbele de încărcare și de descărcare. În fig. 163 sînt reprezentate curbele de încărcare și de descărcare ale acumulatorului fier-nichel. La încărcare tensiunea crește repede pînă la 1,60—1,67 V, apoi scade,

datorită creşterii temperaturii şi scăderii rezistenţei interioare. Urmează perioada principală de încărcare, cînd tensiunea creşte mai puţin. Spre sfîrşitul încărcării tensiunea creşte pînă la 1,8—1,85 V, cînd are loc probabil oxidarea plăcii pozitive pînă la NiO_2.

Imediat după încărcare, forţa electromotoare este egală cu 1,48 V. La descărcare, tensiunea scade la început brusc pînă la 1,32—1,36 V, apoi descreşte treptat pînă la 1,0—1,1 V, cînd se consideră acumulatorul descărcat. Valoarea medie a forţei electromotoare, în perioada principală de descărcare, este de 1,25—1,30 V.

La începutul descărcării, în domeniul scăderii bruşte a tensiunii, la electrodul pozitiv are loc probabil reacţia

$$2\,NiO_2 + H_2O + 2\,\varepsilon \rightarrow Ni_2O_3 + 2\,OH^-$$

iar în perioada principală de descărcare, reacţia

$$Ni_2O_3 + H_2O + 2\,\varepsilon \rightarrow 2\,NiO + 2\,OH^-$$

În cazul cînd descărcarea are loc după un anumit timp de la încărcare, curba de descărcare diferă puţin de cea descrisă (curba punctată din fig. 163), deoarece în timpul cît acumulatorul nu funcţionează potenţialul plăcii pozitive scade repede, probabil în urma descompunerii bioxidului de nichel, după reacţia:

$$4\,NiO_2 \rightarrow 2\,Ni_2O_3 + O_2$$

În fig. 164 sînt reprezentate curbele de încărcare şi de descărcare ale acumulatorului cadmiu-nichel. La încărcare tensiunea se ridică, mai lent decît în cazul acumulatorului fier-nichel, pînă la 1,4—1,5 V; numai spre sfîrşitul încărcării tensiunea creşte brusc pînă la 1,75—1,8 V.

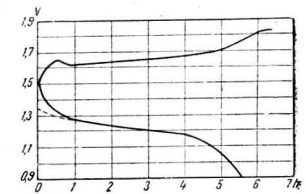


Fig. 163. Curbele de încărcare şi de descărcare ale acumulatorului fier-nichel.

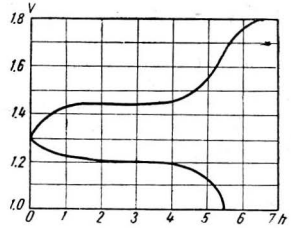


Fig. 164. Curbele de încărcare şi de descărcare ale acumulatorului cadmiu-nichel.

Curba de descărcare a acumulatorului cadmiu-nichel este mai lină decît a acumulatorului fier-nichel, şi numai la sfîrşitul descărcării are o cădere bruscă. Valoarea medie a forţei electromotoare este puţin mai mică decît aceea a acumulatorului fier-nichel, şi anume 1,2—1,25 V.

De asemenea, şi în cazul acumulatoarelor cadmiu-nichel se observă o scădere a forţei electromotoare la repaus.

La variaţia temperaturii sau a concentraţiei electrolitului, curbele de încărcare şi de descărcare ale acumulatoarelor alcaline se schimbă foarte puţin.

Cauzele diferenţei mari dintre curbele de încărcare şi de descărcare nu sînt bine lămurite. O explicaţie foarte plauzibilă este aceea că procesele de la electrodul pozitiv diferă principial în cazul încărcării şi al descărcării. Pe cînd la încărcare are loc oxidarea directă a oxidului de nichel la bioxid, după reacţia

$$NiO + 2\,OH^- \rightarrow NiO_2 + H_2O + 2\,\varepsilon$$

şi numai pe măsura formării acestuia are loc reacţia

$$NiO_2 + NiO \rightarrow Ni_2O_3,$$

la descărcare procesul principal este reducerea oxidului nichelic, după reacţia

$$Ni_2O_3 + H_2O + 2\,\varepsilon \rightarrow 2\,NiO + 2\,OH^-$$

Cele două reacţii se caracterizează desigur prin potenţiale diferite, potenţialul fiind mai ridicat în cazul cînd forma oxidată este bioxidul de nichel.

Pasivitatea mecanică a plăcii negative, în special în cazul fierului, contribuie de asemenea la diferenţierea curbelor de încărcare şi de descărcare. Prezenţa mercurului în masa activă a plăcii negative îmbunătăţeşte apreciabil funcţionarea electrodului, prevenind pasivizarea fierului şi mărind conductivitatea masei active.

C. RANDAMENTUL DE CURENT ŞI DE ENERGIE AL ACUMULATOARELOR

Din cauzele arătate în acest capitol, acumulatoarele nu funcţionează perfect reversibil. De aceea, cantitatea de electricitate şi de energie consumată pentru încărcare este mult mai mare decît cea care se obţine în timpul descărcării.

Valorile care caracterizează gradul de folosire al cantităţii de electricitate şi al energiei electrice, exprimate în procente, constituie *randamentul de curent* sau *randamentul în amper-ore* şi *randamentul de energie* sau *randamentul în wattore.*

Randamentul în amper-ore ρ_Q se exprimă prin ecuaţia

$$\rho_Q = \frac{100 \int_0^{t_{desc}} I_{desc}\, dt}{\int_0^{t_{inc}} I_{inc}\, dt} = \frac{100\, I_{desc}^{med}\, t_{desc}}{I_{inc}^{med}\, t_{inc}} \qquad (45)$$

în care I_{desc} şi I_{inc} reprezintă intensitatea curentului la descărcare şi la încărcare, iar t_{desc} şi t_{inc} — timpul corespunzător pentru descărcare, respectiv încărcare.

La o efectuare atentă a încărcării acumulatoarelor de plumb, în condiții de laborator, ρ_Q ajunge pînă la 98%. În practică, la exploatarea acumulatoarelor de plumb randamentul de curent este de obicei mult mai mic, de obicei aproximativ 85%.

Randamentul de curent al acumulatoarelor alcaline este mult mai mic: 70—80% în cazul acumulatoarelor fier-nichel și 75—80% la acumulatoarele cadmiu-nichel.

Valorile indicate sînt valori medii. Randamentul de curent depinde de intensitatea curentului și de temperatură; de aceea, la determinarea randamentului, încărcarea și descărcarea trebuie să aibă loc în condiții identice în ceea ce privește intensitatea curentului și temperatura, deoarece altfel se pot obține rezultate cu totul eronate.

Randamentul în wattore ρ_W se exprimă prin ecuația

$$\rho_W = \frac{100\int_0^{t_{desc}} I_{desc}\, V_{desc}\, dt}{\int_0^{t_{inc}} I_{inc}\, V_{inc}\, dt} = \frac{100\, I_{desc}^{med}\, V_{desc}^{med}\, t_{desc}}{I_{inc}^{med}\, V_{inc}^{med}\, t_{inc}} \qquad (46)$$

în care I_{desc}, V_{desc} și t_{desc} reprezintă respectiv intensitatea curentului, tensiunea și timpul de descărcare, iar I_{inc}, V_{inc} și t_{inc} — aceleași valori la încărcare.

Ținînd seamă de ecuația (45), ecuația (46) se mai poate scrie sub forma

$$\rho_W = \rho_Q \frac{V_{desc}^{med}}{V_{inc}^{med}} = \rho_Q\, \lambda. \qquad (47)$$

Raportul $\lambda = \frac{V_{desc}^{med}}{V_{inc}^{med}}$ se mai numește *coeficient de reducere.*

În condiții de laborator, randamentul de energie al acumulatoarelor de plumb, în cazurile cele mai favorabile, poate fi adus pînă la 90%. De obicei, el este mult mai mic, și anume de 70—80%.

Randamentul de energie al acumulatoarelor alcaline este mult mai mic, și anume 50—60% pentru acumulatoarele fier-nichel și 60—65% pentru acumulatoarele cadmiu-nichel.

CAPITOLUL XVII

REDUCEREA ŞI OXIDAREA ELECTROLITICĂ

A. CLASIFICAREA SISTEMELOR DE OXIDO-REDUCERE

Prin definiţie, toate procesele electrochimice sînt reacţii de oxidare şi de reducere, care se desfăşoară separat la fiecare electrod.

Se atribuie totuşi denumirea de oxidare şi reducere electrolitică reacţiilor electrochimice care se desfăşoară între electrod şi soluţie sau între electrod şi un component al soluţiei, fără depunere la electrozi; oxidarea şi reducerea electrolitică pot fi considerate, principial, ca *procese de depolarizare anodică, respectiv catodică.*

Reducerea electrolitică este un *proces catodic,* fie că se bazează pe captare de electroni, fie că este rezultatul acţiunii hidrogenului catodic asupra oxigenului din molecula substanţei care formează soluţia de electrolit.

Oxidarea electrolitică este întotdeauna un *proces anodic,* fie că se cedează electroni anodului, fie că se bazează pe acţiunea oxigenului anodic asupra moleculelor substanţei în care este introdus anodul.

Pentru o aceeaşi soluţie cele două procese au loc simultan la cei doi electrozi. Fiecare electrod este deci un electrod de oxido-reducere al aceluiaşi sistem redox, însă la trepte diferite.

Numărul reacţiilor de oxidare şi de reducere electrolitică este foarte mare; aproape toţi cationii avînd mai multe trepte de oxidare pot fi reduşi la catod sau pot fi oxidaţi la anod. Toţi anionii anorganici cu oxigen MnO_4^-, AsO_3^-, CrO_7^-, ClO_3^- etc. pot fi reduşi la catod la trepte mai inferioare, după cum anionii care nu conţin oxigen, ca ionii de halogeni, sulf etc., se pot oxida la anod.

Un mare număr de substanţe organice se pot reduce la catod; compuşii organici nesaturaţi se pot hidrogena la catod. Multe substanţe organice se pot oxida la anod.

Procesele de reducere electrolitică au putut fi studiate foarte bine teoretic, deoarece electrodul de hidrogen este perfect reversibil. Studiul reacţiilor de oxidare anodică a componentelor din soluţia de electroliză este mai greu de lămurit, deoarece se complică datorită faptului că suprafaţa anodului metalic se modifică în timpul oxidării (chiar la platină) prin formarea unei pelicule de oxid care influenţează şi deviază mersul normal al reacţiilor.

Reacţiile de oxido-reducere se împart de obicei în două mari grupe: reversibile şi ireversibile, care se vor studia separat.

Reacţii de oxido-reducere reversibile. Se consideră sisteme reversibile sistemele care corespund următoarelor condiţii:

a) Potenţialul care se stabileşte între un electrod metalic inert şi soluţia oxido-reducătoare nu depinde de natura şi suprafaţa electrodului, ci numai de concentraţia şi natura componentelor oxidate şi reduse ale reacţiei, în funcţie de proprietăţile lor termodinamice.

b) În timpul reacţiei de oxidare sau de reducere sub acţiunea curentului, potenţialul electrodului nu depăşeşte practic valoarea lui de echilibru atît timp cît densitatea de curent este suficient de mică încît polarizarea de concentraţie să poată fi neglijată. Reacţiile de oxido-reducere nu dau naştere la polarizare electrochimică.

Deci, dacă potenţialul catodului va fi puţin mai negativ decît potenţialul reversibil de oxido-reducere al sistemului, reducerea va începe la catod; oxidarea va începe la anod cînd potenţialul anodic va depăşi cu puţin potenţialul reversibil.

Fie un sistem format din doi electrozi de platină introduşi într-o soluţie acidă echimoleculară de sare ceroasă şi sare cerică ($e = 1{,}48$ V), prin care se trece un curent electric mărind treptat f.e.m.; oxidarea ionilor ceroşi la ioni cerici va începe la anod imediat ce potenţialul anodic depăşeşte 1,48 V, iar reducerea ionilor cerici va începe la catod la un potenţial puţin mai negativ decît 1,48 V.

Cînd intensitatea curentului creşte, viteza de oxidare sau de reducere aduce o variaţie de concentraţie în jurul electrodului, care nu poate fi compensată prin difuziune, şi în acest fel apare o polarizare de concentraţie; potenţialul anodic devine mai pozitiv, deoarece raportul $[Ce^{4+}] / [Ce^{3+}]$ este mai mare decît la început, în timp ce potenţialul catodului devine mai negativ. Aceste variaţii sînt mai accentuate dacă soluţia este diluată, dar ele sînt sensibil micşorate prin agitarea soluţiei sau prin încălzire. Cînd densitatea de curent este foarte mare, viteza de oxidare sau de reducere poate depăşi viteza de difuziune a anionilor şi a cationilor şi, în acest caz, pentru a asigura trecerea curentului se va produce simultan un alt proces, şi anume la anod poate avea loc o altă reacţie de oxidare, descărcarea ionilor Cl^- dacă soluţia conţine cloruri, descărcarea de oxigen sau dizolvarea anodului, iar la catod, fie o nouă reducere, fie depunerea unui metal sau degajare de hidrogen.

În unele cazuri, potenţialul de oxido-reducere are o astfel de valoare, încît se poate produce simultan şi o altă reacţie. De exemplu, la reducerea sistemului Sn^{4+}/Sn^{2+}, al cărui potenţial normal de oxido-reducere este $+ 0{,}4$ V, are loc simultan depunere de staniu (e° al sistemului Sn/Sn^{2+} este $-0{,}14$ V) şi descărcare de hidrogen.

Oxidările şi reducerile substanţelor anorganice, care în general au loc numai cu schimburi de sarcini electrice (captare sau cedare de electroni), decurg cu o viteză remarcabilă. Alte procese de oxido-reducere reversibile, în special ale substanţelor organice, se petrec mult mai încet; acesta este cazul sistemului chinonă-hidrochinonă, care deşi reversibil şi avînd un potenţial de oxido-reducere definit, se produce totuşi încet. Pentru un curent foarte slab, reducerea catodică şi oxidarea anodică încep la potenţialul reversibil; dacă se măreşte densitatea de curent, viteza de reducere creşte, deoarece se măreşte concentraţia electronilor; prin urmare, mărirea densităţii de curent duce la o creş-

tere apreciabilă a potențialului catodic, care este mai mare decît cea datorită polarizării de concentrație. În același fel va avea loc la anod o creștere a potențialului anodic, ca urmare a unei polarizări chimice.

În fig. 165 se dau curbele de polarizare anodică și catodică a două sisteme de oxido-reducere clasice: curbele de polarizare (*I*) se referă la sistemul chinonă-hidrochinonă, polarizarea avînd loc cu o viteză foarte mică:

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows C_6H_4(OH)_2$$

Curbele de polarizare (*II*) se referă la sistemul $J_2/2J^-$

$$J_2 + 2\varepsilon \rightleftarrows 2J^-$$

al cărui echilibru se stabilește foarte repede.

În reacțiile reversibile de oxido-reducere pot interveni numai cationii

$$Ce^{4+} + \varepsilon \rightleftarrows Ce^{3+}$$

sau numai anionii

$$MnO_4^- + \varepsilon \rightleftarrows MnO_4^{2-}$$

sau anionii și cationii în același timp

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\varepsilon \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

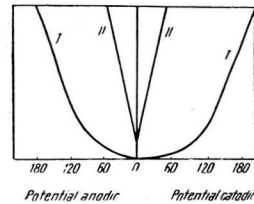


Fig. 165. Curbele de polarizare anodică și catodică la sistemele chinonă-hidrochinonă (I) și $J_2/2J^-$ (II).

În unele sisteme (în special la sistemele organice) intervin în reacție moleculele neionizate, ca de exemplu în sistemul menționat mai sus chinonă-hidrochinonă.

În general, deci, procesele de oxido-reducere reversibile se pot considera în mod convențional ca putînd avea loc cu o supratensiune foarte mică, mai mică decît creșterea potențialului datorită polarizării de concentrație în condiții normale.

Reversibilitatea unui proces de oxido-reducere este cu atît mai mare, cu cît valoarea curentului de schimb este mai mare; pentru reacțiile ireversibile curentul de schimb este infinit de mic. Or, curentul de schimb condiționează potențialul de oxido-reducere al sistemului respectiv.

Reacții de oxido-reducere ireversibile. Trecerea curentului prin electrod poate provoca o perturbare a echilibrului termodinamic și, în consecință, poate produce o deplasare a valorii potențialului de electrod; această deplasare, care duce la apariția unei supratensiuni, arată că sistemul nu se comportă reversibil. Gradul de ireversibilitate al unui sistem va putea fi deci indicat după valoarea supratensiunii care apare la electrod. Cum supratensiunea este funcție de densitatea de curent, compararea diferitelor sisteme trebuie să se facă pentru aceeași densitate de curent. Chiar sisteme care la densități mici de curent sînt

perfect reversibile pot arăta o oarecare ireversibilitate la densităţi de curent mari. Reacţiile puternic ireversibile sînt însă legate de o supratensiune mare, chiar la densităţi de curent mici.

Reacţiile de oxido-reducere ireversibile privesc în general compuşii neionizaţi şi, în special, compuşii organici. Chiar şi compuşii minerali ionizaţi pot da procese ireversibile; astfel este, de exemplu, reducerea azotaţilor sau a acidului azotic la hidroxilamină sau amoniac.

În general, se poate considera o reducere ireversibilă ca o reacţie între substanţa care se reduce RO şi hidrogenul catodic, conform schemei

$$RO + H_2 \rightarrow R + H_2O$$

sau

$$RO + 2H^+ + 2\varepsilon \rightarrow R + H_2O \qquad (1)$$

Mecanismul proceselor de oxido-reducere ireversibile nu este pe deplin clarificat, însă se cunoaşte precis că este influenţat de un mare număr de factori, printre care potenţialul de electrod, natura şi starea suprafeţei catodului, temperatura electrodului şi a electrolitului, cum şi de prezenţa catalizatorilor. În cazul substanţelor neionizate, pentru conducerea curentului electric este necesară prezenţa unui electrolit, care poate avea şi el o influenţă asupra reacţiei.

Capacitatea de reducere sau de oxidare electrolitică a unui sistem este strîns legată de gradul său de ireversibilitate. Un exemplu interesant este reducerea electrolitică a acidului acetic; curba de polarizare a acidului acetic pentru un electrod picător de mercur nu arată o reducere la aldehidă sau alcool, deşi termodinamic procesul de reducere este posibil. Aceasta denotă că reacţia de reducere a acidului acetic este legată de o supratensiune foarte mare, astfel încît desfăşurarea sa cu o viteză măsurabilă nu poate avea loc decît la potenţiale cu mult mai negative decît potenţialul de descărcare al hidrogenului.

Cinetica reacţiilor de oxido-reducere. Viteza de reacţie totală a unui proces este funcţie de vitezele stadiilor intermediare care formează procesul; dacă viteza (respectiv constanta vitezei) unui stadiu este foarte mică în comparaţie cu vitezele celorlalte etape intermediare şi dacă nu există stadii paralele, viteza stadiului lent va determina viteza totală a întregului proces, pentru toate procesele chimice.

În sistemele simple de oxido-reducere reversibile, cum ar fi de exemplu sistemul format din ionii aceluiaşi metal la două valenţe diferite sau sistemul chinonă-hidrochinonă, stadiul lent al procesului este difuziunea produşilor de reacţie de la suprafaţa electrodului spre interiorul soluţiei şi, invers, difuziunea substanţei depolarizante din interiorul solutiei spre suprafaţa electrodului.

La sistemele ireversibile, determinarea stadiului lent în procesul de oxido-reducere formează o problemă mai complexă, deoarece cele două teorii, teoria chimică mai veche şi teoria electrochimică modernă, nu par a avea un caracter general.

Teoria chimică a proceselor de oxido-reducere admite că, probabil, întîrzierea în reacțiile de oxido-reducere, care conduce la fenomenele de polarizare observate experimental, se datorește anumitor reacții chimice, adică unor stadii care se petrec fără intermediul electronilor. Pentru interpretarea cineticii proceselor electrochimice, această teorie arată că reacția electrochimică se produce cu o viteză mare și este reversibilă; ea dă naștere unui produs intermediar activ. Stadiul lent al procesului este transformarea produsului intermediar nestabil într-un produs final stabil al reacției, fără participarea sarcinilor electrice, adică prin polimerizare.

Valoarea potențialului de electrod se va stabili deci, în acest caz, pornind de la potențialul de echilibru al sistemului, în raport cu concentrațiile substanțelor inițiale și ale produșilor intermediari; cinetica întregului proces este determinată de legea de transformare a produsului intermediar în produs final (v. mai departe teoria lui Haber la studiul reacțiilor ireversibile, pag. 471).

Teoria chimică a participării obligatorii a unui produs intermediar activ ca stadiu lent limitativ în procesul electrochimic este susținută și la cinetica reacțiilor de oxidare; astfel, destul de recent, Gladstone și Hickling au arătat că la oxidarea anodică, stadiul primar al tuturor reacțiilor de oxidare îl formează descărcarea la anod a ionilor OH^-, cu formarea radicalului liber $OH\cdot$; acest hidroxil liber, posedînd o capacitate mărită de reacție, ca și hidrogenul atomic, se dimerizează formînd molecule de apă oxigenată, care apoi intră în reacție chimică cu substanța ce se oxidează. Această fază formează stadiul lent al reacției. Astfel, oxidarea ionului hiposulfit la ion tetrationat decurge în următoarele faze:

Reacție primară:

$$2OH^- \rightarrow 2OH\cdot + 2\varepsilon \qquad (2)$$

$$2OH\cdot \rightarrow H_2O_2$$

Reacție secundară:

$$2S_2O_3^{2-} + H_2O_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2OH^- \qquad (3)$$

Cele două tipuri de reacții au fost realizate de autori cu ajutorul *electrodului de aer*; așezînd anodul deasupra electrolitului și folosind o tensiune foarte ridicată care ionizează aerul, ionii electrolitului se descarcă la limita cu aerul, fără a veni în contact cu suprafața electrodului.

Ipoteza lui Gladstone și Hickling a fost combătută pe baza următoarelor considerente: la polarizarea anodică a electroliților în procesele de oxidare cu electrozi obișnuiți, apa oxigenată nu a fost obținută direct; se cunosc numeroase reacții de oxidare care merg foarte bine electrochimic, dar care nu se produc pe cale chimică în prezența apei oxigenate în soluție.

A doua teorie, teoria electrochimică, consideră ca stadiu lent, limitativ pentru cinetica întregului proces, etapa electrochimică de descărcare a ionului de hidrogen hidratat, în același mod ca în cinetica de descărcare a unor ioni metalici.

Numeroase cercetări mai recente asupra cineticii reacţiilor electrochimice au arătat că o serie de reacţii importante de reducere sau de oxidare a substanţelor anorganice şi organice sînt limitate de stadiul electrochimic, respectiv de stadiul de adiţie a electronului la molecula care se reduce, sau stadiul de cedare a electronului la electrod, de către molecula substanţei care se oxidează.

În special, au putut fi foarte bine studiate reacţiile de reducere a unui mare număr de compuşi organici şi anorganici; cercetările experimentale au stabilit că procesul se desfăşoară cu participarea ionilor H^+ şi a electronilor.

În prezent există două ipoteze asupra mecanismului cinetic cu participarea electronilor ca stadiu lent al procesului: prima ipoteză şi cea mai probabilă constă în faptul că, de exemplu, în cazul unei reduceri, electronul se adiţionează la molecula depolarizantului, iar aceasta reacţionează fie în acelaşi timp, fie după adiţie, cu ionul H^+.

A doua ipoteză admite că electronul se adiţionează întîi la ionul H^+ cu formarea atomului de hidrogen care se descarcă; atomul de hidrogen, ca reducător puternic şi foarte activ, reduce mai departe depolarizantul cu care este în contact:

$$H^+ + \varepsilon \rightarrow H \qquad (4)$$

$$R + H \rightarrow RH \xrightarrow{+H} RH_2 \qquad (5)$$

Ipoteza reducerii electrolitice prin intermediul hidrogenului atomic este foarte răspîndită; se consideră deci ca stadiu primar reducerea ionului H^+ la starea atomică foarte activă şi acţiunea sa chimică ulterioară asupra depolarizantului. Teoria aceasta a fost susţinută de numeroşi cercetători, ca F ö r s t e r (1925) şi mai recent de N. I. K o b o z e v şi colaboratorii săi (1946). Totuşi, acţiunea hidrogenului atomic liber (adică neadsorbit) pare puţin probabilă, deoarece rezerva energiei libere a hidrogenului atomic este prea mare pentru a permite acumularea lui în concentraţie suficientă ca să dea reacţiei o viteză măsurabilă. Se poate totuşi admite că, în cazurile cînd reducerea se desfăşoară la catod în bune condiţii şi hidrogenul este adsorbit sub formă de hidrogen atomic, acesta să ia parte la reacţia de reducere; proprietăţile acestui hidrogen se deosebesc însă de ale hidrogenului atomic liber.

După L. I. A n t r o p o v (1950 şi 1951) reducerile substanţelor care necesită supratensiuni ridicate se produc prin adiţia electronilor şi a atomilor de hidrogen, în timp ce reacţiile de reducere a compuşilor cu duble legături, separaţi pe catozi de platină sau nichel, se desfăşoară cu participarea atomilor de hidrogen adsorbiţi.

O concluzie cu caracter general asupra cineticii proceselor de oxidare şi de reducere electrolitică este deci foarte greu de formulat, deoarece mecanismul reacţiei depinde în multe cazuri de compoziţia soluţiei, de natura şi de potenţialul electrodului şi de alţi eventuali factori ca, de exemplu, adsorbţia pe suprafaţa electrodului a diferitelor compo-

nente. În stadiul actual, după cum se poate deduce din cele expuse, pare mai probabil mecanismul cinetic cu participarea electronilor și a ionilor H^+.

B. REDUCEREA ELECTROLITICĂ

Procesele de reducere catodică pot fi reversibile sau ireversibile; studiul cinetic al celor două tipuri de reducere este diferit deoarece, după cum s-a arătat și la cinetica reacțiilor de oxido-reducere, procesele care le determină sînt diferite.

Reducerea reversibilă. Oricare mediu reducător dă unui electrod inatacabil, cufundat în soluție, o anumită cantitate de hidrogen, care determină potențialul de reducere al sistemului; expresia acestui potențial, după cum se știe, este

$e = -\frac{RT}{F} \ln \frac{[H]^{1/2}}{[H^+]}$ sau, la 25°C, $e = -0{,}059 \lg \frac{[H]^{1/2}}{[H^+]}$, în care termenii

din paranteză exprimă concentrațiile (respectiv activitățile).

Pentru un sistem de oxido-reducere mai general, ca de exemplu

$$R^{(m+n)+} + nH \rightarrow R^{m+} + nH^+ \tag{6}$$

potențialul de reducere va avea forma generală (v. potențiale de oxido-reducere):

$$e = e^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R^{(m+n)+}]}{[R^{m+}]}$$

și trecînd la valori numerice pentru temperatura de 25°C:

$$e = e^\circ + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[R^{(m+n)+}]}{[R^{m+}]} \tag{7}$$

în care termenii din paranteză exprimă concentrațiile (respectiv activitățile părții oxidate și părții reduse).

Cînd polarizarea catodică a unui astfel de electrod depășește potențialul de echilibru, are loc imediat procesul invers

$$nH^+ + n\varepsilon \rightarrow nH \tag{8}$$

adică electrodul intră imediat în echilibru cu mediul înconjurător.

În acest caz, valoarea potențialului de reducere va depinde numai de viteza de difuziune a ionilor sau a substanței reduse, de la suprafața electrodului spre interiorul soluției sau, invers, de difuzinea ionilor de valență mai ridicată, din soluție, spre electrod. Potențialul de electrod va depinde deci, ca și la separările metalice, numai de polarizarea de concentrație.

Să considerăm o soluție conținînd ionii aceluiași metal la două stări de valență diferită și să admitem că valorile concentrațiilor celor doi ioni sînt egale. Dacă se produce o polarizare catodică prin trecerea unui curent de o anumită intensitate, concentrația ionilor de valență

ridicată $[R^{(m+n)+}]$ va scădea, prin reducere, cu o anumită valoare $\frac{1}{x}[R^{(m+n)+}]$ și, în același timp, concentrația ionilor de valență scăzută $[R^{m+}]$ va crește cu $\frac{1}{x}[R^{m+}]$.

Dacă valorile coeficienților de difuziune ai celor două tipuri de ioni sînt identice, atunci potențialul catodic, după un anumit timp, va avea valoarea

$$e + de = e^{\circ} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[R^{m+}]\ (1 + \frac{1}{x})}{[R^{(m+n)+}]\ (1 - \frac{1}{x})}, \tag{9}$$

adică potențialul devine mai negativ cu valoarea

$$de = -\frac{0{,}059}{n} \lg \frac{1 + \frac{1}{x}}{1 - \frac{1}{x}}. \tag{10}$$

Procesul nu decurge exact ca la descărcarea ionilor metalici; dacă se consideră că procesul de descărcare a unui ion metalic decurge în condiții identice, concentrația ionului metalic, după un același interval de timp, va fi $\frac{1}{x}[Me^{n+}]$, iar potențialul catodic va crește cu

$$e' + de' = -\frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[Me]}{[Me^{n+}]\left(1 - \frac{1}{x}\right)} \tag{11}$$

deci va fi mai negativ cu

$$de' = -\frac{0{,}059}{n} \lg \frac{1}{1 - \frac{1}{x}}. \tag{12}$$

Aceasta arată că la o reducere reversibilă polarizarea de concentrație este mai puternică decît în cazul unei separări reversibile de metal. În consecință, și curbele de polarizare, în cazul reducerilor, vor fi mai puțin înclinate decît la descărcarea ionilor metalici, deoarece în primul caz polarizarea este funcție de două procese de difuziune care decurg în sens contrar, în timp ce la descărcarea unui ion metalic numai un singur proces de difuziune determină polarizarea de concentrație.

Reducerea ireversibilă. Mecanismul acestei reduceri este mult mai complicat, deoarece cinetica reacțiilor depinde de proprietățile depolarizantului și de alte condiții de lucru.

1. Cea mai veche teorie asupra reducerilor ireversibile a fost dată de Haber în anul 1900; acest mecanism mai poate fi folosit pentru anumite tipuri de reacţii, în care stadiul lent este determinat de un proces chimic.

Studiind mecanismul cinetic al reducerii electrolitice în funcţie de densitatea de curent, Haber ajunge la relaţia finală

$$e = a - b\frac{RT}{2F}\ln K\,[\mathrm{RO}] + b\frac{RT}{2F}\ln I \qquad (13)$$

în care I este densitatea curentului; [RO] — concentraţia substanţei oxidante RO; a — o constantă; b — un factor de corecţie mai mare decît unitatea şi care depinde de condiţiile experienţei, iar celelalte notaţii au semnificaţia anterioară. Teoria lui Haber nu permite să se interpreteze necesitatea de a introduce factorul de corecţie b.

2. O relaţie mai completă se obţine dacă se leagă mecanismul reducerii electrolitice de noţiunea de energie de activare şi de procesul de descărcare a ionilor; acest lucru permite a da o semnificaţie fizică factorului de corecţie b şi a arăta că valoarea sa este mai mare decît unitatea.

Să considerăm că reducerea compusului RO are loc prin intermediul hidrogenului atomic, conform schemei de reacţie

$$\mathrm{RO} + 2\mathrm{H} \rightarrow \mathrm{R} + \mathrm{H_2O}$$

Variaţia concentraţiei atomilor H la catod, în funcţie de timp, poate depinde de următoarele cinci procese:

Descărcarea ionilor H^+, reacţia inversă de ionizare a atomilor formaţi, reducerea propriu-zisă, formarea moleculelor de hidrogen şi procesul invers $H_2 \rightarrow 2H$.

Însumînd cele cinci procese catodice, pentru variaţia concentraţiei atomilor de hidrogen în timp se obţine

$$\frac{d[\mathrm{H}]}{dt} = K_1[\mathrm{H^+}]\,e^{\frac{\alpha eF}{RT}} - K_2\,[\mathrm{H}]\,e^{-\frac{\beta eF}{RT}} - K_3\,[\mathrm{RO}]\,[\mathrm{H}] - K_4\,[\mathrm{H}]^2 + K_5\,[\mathrm{H_2}] \qquad (14)$$

unde α, β sînt coeficienţi de repartiţie ai energiei, iar celelalte notaţii au semnificaţiile cunoscute.

Pe de altă parte, după cum s-a mai arătat, la supratensiune

$$I = K_1\,[\mathrm{H^+}]\,e^{\frac{\alpha eF}{RT}} - K_2\,[\mathrm{H}]\,e^{-\frac{\beta eF}{RT}}. \qquad (15)$$

La echilibru $\frac{d[\mathrm{H}]}{dt} = 0$; neglijînd termenul $K_4[\mathrm{H}]^2$ deoarece [H] este mic rezultă

$$I - K_3[\mathrm{RO}]\,[\mathrm{H}] + K_5\,[\mathrm{H_2}] = 0. \qquad (16)$$

Deoarece concentraţia moleculelor H_2 este aproape independentă de intensitate, ea va avea aceeaşi valoare ca şi pentru $I = 0$, adică

$$[\mathrm{H_2}] = \frac{K_3}{K_5}[\mathrm{RO}]\,[\mathrm{H}]_0. \qquad (17)$$

Concentraţia $[H]_0$ a atomilor de hidrogen cînd supratensiunea este nulă va fi dată de relaţia

$$[\mathrm{H}]_0 = \frac{K_1}{K_2}[\mathrm{H^+}]\,e^{\frac{(\alpha+\beta)e^{\circ}F}{RT}}, \qquad (18)$$

în care e° reprezintă potenţialul de electrod în aceste condiţii.

Prin urmare

$$I = K_3 [RO] \left\{ [H] - [H]_0 \right\}. \tag{19}$$

Înlocuind în relaţia (15) valoare lui [H] din relaţia (19) şi ţinînd seamă de valoarea $[H]_0$ din (18) se ajunge la relaţia

$$I = \frac{K_1 K_3}{K_2} [H^+] [RO] \frac{e^{\frac{(\alpha+\beta)eF}{RT}} - e^{\frac{(\alpha+\beta)e^{\circ}F}{RT}}}{\frac{K_3}{K_2} [RO] e^{\frac{\beta eF}{RT}} + 1}. \tag{20}$$

Cînd supratensiunea este foarte mare, relaţia se reduce la forma

$$I = K_1 [H^+] e^{\frac{\alpha eF}{RT}}, \tag{21}$$

care nu este decît relaţia lui Tafel. Experimental se găseşte, într-adevăr, că dacă supratensiunea necesară reducerii este foarte mare, influenţa reducerii asupra curbei tensiune-curent este neînsemnată; teoria lui Haber nu permite să se prevadă acest fapt.

Pentru supratensiuni η mici, ecuaţia intensităţii devine

$$I = \frac{K_1 K_3}{K_2} [H^+] [RO] e^{\frac{(\alpha+\beta)eF}{RT}} \left\{ 1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)eF}{RT}} \right\}. \tag{22}$$

Cînd procesul de ionizare a atomului de hidrogen este neglijabil, relaţia (22) se reduce la relaţia lui Haber în care termenul de corecţie b este egal cu $(\alpha + \beta)$; or, s-a arătat că $(\alpha+\beta)$ este sigur mai mic decît unitatea.

Relaţia lui Haber apare deci ca un caz particular al relaţiei generale (22); ea nu se verifică, de altfel, decît într-un domeniu limitat de supratensiune.

Relaţia (22) a fost dedusă în ipoteza că reducerea se face cu un singur atom de hidrogen; cînd procesul ar cere mai mulţi atomi de hidrogen, sau hidrogen molecular, acelaşi raţionament conduce la relaţii diferite. În orice caz, studiul complet al curbelor tensiune-curent pare a putea preciza mecanismul reducerii electrolitice.

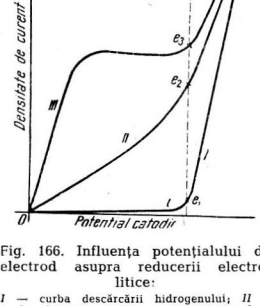


Fig. 166. Influenţa potenţialului de electrod asupra reducerii electrolitice:

I — curba descărcării hidrogenului; *II* — curba de reducere în cazul unui depolarizant mai slab; *III* — curba de reducere în cazul unui depolarizant puternic.

Influenţa potenţialului de electrod asupra reducerii. Consideraţiile teoretice enunţate mai sus arată că reducerea unui compus oarecare necesită un potenţial minim, pentru a obţine o anumită treaptă de reducere. Cînd compusul respectiv poate avea mai multe trepte de reducere, s-ar putea deci, variind potenţialul catodic, să se obţină cu acelaşi electrod diferiţi produşi de reducere; Haber a arătat experimental că acest lucru este posibil. Cu cît potenţialul va fi mai coborît, cu atît concentraţia hidrogenului şi în consecinţă şi randamentul de reducere vor fi mai slabe (fig. 166).

În lipsa unei substanțe reductibile, la catod se va descărca hidrogen și curba tensiune-curent va avea forma *I*; în prezența unui depolarizant hidrogenul nu se va acumula în grad atît de mare și, în consecință, nici variația potențialului nu va mai fi atît de puternică ca de la 0 la *1*. Potențialul de electrod va crește foarte încet (curba *II*) cu densitatea de curent și creșterea potențialului va fi cu atît mai lentă, cu cît reacția de reducere a depolarizantului este mai rapidă; în momentul cînd se atinge potențialul e_2, aproape egal cu e_1, începe degajarea de hidrogen și creșterea potențialului este mai rapidă. Se poate deci menține un potențial definit între zero și e_2, variind densitatea de curent folosită. Astfel, de exemplu, reducerea nitro-benzenului în soluție alcoolică, cu o densitate de curent de 0,1 A/dm^2 și cu catod de platină, corespunzînd la un potențial catodic de — 0,6 V, duce la formarea de azoxi-benzen ca produs principal. Ridicînd densitatea curentului la 0,35 A/dm^2, ceea ce corespunde la un potențial de —1,0 V, se formează hidrazo-benzen, cu degajare de hidrogen.

Cînd substanța care se reduce este un bun depolarizant și reducerea se face foarte repede, potențialul catodic crește foarte încet cu densitatea de curent, pînă ce se atinge o densitate de curent limită; din acest moment potențialul crește rapid, pînă atinge punctul e_3, aproape egal cu e_1, cînd începe descărcarea hidrogenului, așa cum arată curba *III*.

Influența naturii electrodului asupra reducerii. Viteza unei reacții de reducere depinde în măsură foarte importantă de materialul electrodului și de starea suprafeței sale. Influența acestor factori se manifestă fie prin acțiunea supratensiunii, fie prin influențe catalitice asupra vitezei de reducere.

a) *Acțiunea supratensiunii.* Un mare număr de compuși, în special organici, pentru a fi reduși electrolitic necesită un potențial mult superior aceluia care corespunde tensiunii minime de descărcare a ionilor H^+ pentru electrodul considerat. În această categorie intră cetonele, oximele, piridina, acizii monocarboxilici saturați etc.; aceste substanțe nu sînt sensibile la reducerea electrolitică decît dacă se folosesc catozi care pot da o supratensiune ridicată. În acest caz, creșterea potențialului corespunde unei măriri a puterii de reducere a hidrogenului, deoarece eliberarea sa pe un electrod care dă supratensiune necesită punerea în libertate a unei cantități de energie cu mult superioară aceleia care intervine în cazuri simple.

Pe de altă parte, catozii care dau o supratensiune ridicată pentru hidrogen, dau și potențiale foarte mari; acest lucru face posibilă mărirea considerabilă a vitezei de reducere. Astfel, de exemplu, reducerea cafeinei la dezoxi-cafeină, a teobrominei la dezoxi-teobromină, a piridinei la piperidină, nu se produc decît folosind electrozi care pot da supratensiuni foarte ridicate pentru hidrogen: de plumb, de mercur etc. Tot cu electrozi care dau supratensiune ridicată s-au putut reduce cetonele în pinacone sau în alcooli secundari.

Considerațiile teoretice asupra mecanismului reducerii electrolitice permit, de asemenea, să se înțeleagă influența supratensiunii hidrogenu-

lui la catod. Cînd substanţa care trebuie redusă este un slab depolarizant, constanta K din relaţia (13) are o valoare foarte mică; termenul $b\frac{RT}{2F}\ln K[RO]$ este mare şi potenţialul de descărcare ale hidrogenului este atins foarte repede, în afară de cazul cînd electrodul are o supratensiune puternică pentru hidrogen, ceea ce va uşura reducerea.

b) *Acţiunea catalitică a electrodului.* În foarte multe cazuri, reducerea substanţelor greu reductibile poate avea loc chiar cu electrozi pe care hidrogenul nu se descarcă cu supratensiune importantă; în acest caz, reducerea electrolitică este datorită acţiunii catalitice pe care o exercită catodul.

Numeroase exemple pot arăta influenţa catalitică a catodului. Nitro-benzenul poate fi redus în soluţie alcalină la azoxi-benzen cu un catod de platină, nichel sau mercur; cu un catod de zinc, de staniu sau de plumb reducerea poate merge la hidrazo-benzen.

Cu un electrod de cupru, nitro-benzenul poate fi redus la anilină în soluţie acidă, deşi cuprul dă o supratensiune slabă pentru hidrogen. Acţiunea catalitică a electrodului se manifestă puternic şi la reducerea acidului azotic sau a azotaţilor; cu electrod de plumb amalgamat, randamentul reducerii la amoniac este de 20%, cu toată supratensiunea ridicată, caracteristică acestui catod. Cu electrod de cupru lustruit sau de cupru spongios randamentele în amoniac sînt respectiv 76,8% şi 90,8%, cu toate că aceşti electrozi dau o supratensiune slabă pentru hidrogen. Cuprul exercită deci o acţiune catalitică evidentă în reducerea acidului azotic.

Diferenţa de randamente între cuprul spongios şi cuprul lustruit scoate în evidenţă un alt factor important: natura suprafeţei catodului. Suprafaţa cuprului spongios fiind mult mai mare, contactul între hidrogenul catodic şi substanţa care se reduce are loc mult mai uşor; din aceeaşi cauză, electrodul de platină platinată dă rezultate foarte bune în anumite reduceri electrolitice, deşi acest electrod nu dă supratensiune pentru hidrogen.

L. I. Antropov, studiind un mare număr de reduceri organice în funcţie de natura electrodului, a stabilit că reducerea compuşilor organici nestabili cu dublă legătură se produce cel mai uşor folosind drept catozi metale catalitice active, în timp ce reducerea electrolitică a compuşilor polari cu conţinut de oxigen (aldehide, cetone etc.) se produce cel mai uşor folosind drept catozi metale care dau supratensiune ridicată pentru hidrogen.

În cazuri izolate, influenţa naturii electrodului asupra procesului de reducere poate fi atribuită formării unor compuşi intermediari, rezultaţi din reacţia între substanţa care se reduce şi metalul electrodului; un astfel de caz se întîlneşte, de exemplu, la reducerea cu electrozi de cupru sau de argint a compuşilor din seria acetilenei, care se pare că dau în faza intermediară compuşi chimici nestabili.

Influenţa temperaturii, a densităţii de curent, a concentraţiei şi a electrolitului asupra reducerii. 1. *Influenţa temperaturii.* Temperatura influenţează în mod complex reducerea electrolitică, deoarece creşterea

temperaturii acționează în mod diferit asupra factorilor care condiționează reducerea: supratensiunea scade, viteza de reacție între hidrogen și substanța care se reduce crește, iar viteza de difuziune spre catod a substanței care se reduce crește de asemenea. Influența practică va fi deci rezultanta celor trei efecte.

Dacă reacția de reducere nu cere o supratensiune ridicată, creșterea temperaturii va favoriza ridicarea randamentului; dacă reducerea cere un potențial foarte negativ, adică supratensiune ridicată, randamentul va scădea prin ridicarea temperaturii.

Cînd la o reducere electrolitică poate apărea o treaptă de reducere intermediară la un potențial catodic coborît, creșterea de temperatură va ușura reducerea la treapta de oxidare intermediară, iar procesul respectiv se va produce aproape exclusiv. Temperatura acționează direct asupra potențialului catodic.

2. *Influența densității de curent și a concentrației.* În general, cu cît valoarea constantei K (relația 13) este mai mare, cu atît substanța care se reduce este un depolarizant mai bun; în acest caz, fără a depăși totuși o anumită valoare a potențialului catodic, se vor putea folosi densități de curent mai ridicate, cu un randament bun.

Ca regulă generală însă, randamentul de curent scade cînd densitatea de curent crește, chiar dacă substanța care se reduce este un depolarizant bun.

Pe de altă parte, cu cît concentrația depolarizantului crește, cu atît se poate întrebuința o densitate de curent mai mare, fără ca randamentul de curent să scadă; această influență este de altfel normală, deoarece cu cît concentrația depolarizantului este mai mare în jurul catodului, cu atît posibilitatea de reducere este mai mare.

De exemplu, la reducerea nitro-benzenului la azo-benzen în soluție alcalină și alcoolică, nu se produce degajare de hidrogen la catod decît dacă densitatea de curent depășește 9 A/dm^2. Coborînd densitatea de curent la 2 A/dm^2 se evită degajarea hidrogenului și se obține hidrazobenzen cu un randament de curent aproape teoretic. Se poate deci opri reducerea unei substanțe la o fază intermediară, prin ridicarea densității catodice.

Dacă substanța care se reduce este un rău depolarizant, reducerea nu se poate face decît la o tensiune și o densitate de curent ridicate. În acest caz, randamentul tinde către un maxim pe măsură ce densitatea curentului crește.

3. *Influența electrolitului.* Diferiți ioni care se găsesc în soluție, chiar în cantități foarte mici, pot avea o influență puternică nu numai asupra randamentului de curent, dar și asupra treptei de reducere a produsului respectiv.

Dacă soluția conține ioni ai metalelor care dau supratensiuni ridicate pentru hidrogen și dacă aceștia se pot depune pe catod în condițiile electrolizei, suprafața catodului se modifică și va favoriza reducerea substanțelor care sînt slabi depolarizanți catodici. Din contra, urme de ioni ai metalelor care dau supratensiune mică pentru hidrogen pot împiedica chiar complet reducerea substanțelor menționate.

Sărurile metalice care pot avea două trepte de oxidare prezintă o acţiune catalitică pozitivă. Astfel, sărurile de titan, de vanadiu, de fier etc., care se reduc la catod, reduc apoi substanţa organică cu care sînt în contact reoxidîndu-se; sarea este redusă din nou la catod şi procesul are loc în mod continuu, chiar dacă soluţia conţine numai o cantitate mică de sare metalică. Rezultate bune se obţin cu substanţe organice insolubile care sînt şi slabi depolarizanţi catodici. Din contra, alţi ioni au acţiune negativă; astfel, în unele cazuri ionii pot opri complet reducerea.

O acţiune catalitică asupra produşilor obţinuţi o poate avea natura soluţiei în care se face reducerea. O soluţie hidro-alcoolică de nitrobenzen este redusă pe un catod de plumb la azoxi-benzen; în soluţie acidă, reducerea merge pînă la anilină. Probabil că supratensiunea hidrogenului este mai mică în soluţie alcalină decît în soluţie acidă sau neutră; aceasta explică şi scăderea randamentului de reducere în soluţia alcoolică alcalină. Pe de altă parte, utilizarea alcoolului ca solvent coboară supratensiunea; acest factor trebuie luat în considerare întotdeauna într-o reducere electrolitică.

Reducerea oxigenului. Reducerea cu hidrogen atomic, obţinut la catod, a oxigenului molecular dizolvat într-un electrolit interesează numeroase procese electrochimice ca, de exemplu, coroziunea şi dizolvarea metalelor, procesele din pilele cu aer etc.

Astăzi este stabilit că această reducere are loc în două faze, cu formare de apă oxigenată ca produs intermediar:

$$O_2 + 2H^+ + 2\varepsilon \rightarrow H_2O_2 \qquad (23)$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2\varepsilon \rightarrow 2H_2O \qquad (24)$$

La reacţia totală de reducere iau parte patru electroni, fie că reducerea are loc în mediu acid, fie în mediu alcalin:

în mediu acid $O_2 + 4H^+ + 4\varepsilon \rightarrow 2H_2O$ (25)

în mediu alcalin $O_2 + 4\varepsilon + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ (26)

Apa oxigenată care apare ca fază intermediară a reducerii este un produs termodinamic nestabil, iar apariţia sa în cantităţi mai mari se datoreşte numai unor procese cinetice; natura electrodului are o mare importanţă asupra formării de apă oxigenată. Catozii de argint, mercur, aluminiu, cărbune activ favorizează apariţia apei oxigenate, în timp ce pe electrozii de peroxizi sau pe alţi electrozi se obţin cantităţi foarte mici şi uneori prezenţa apei oxigenate nici nu poate fi observată calitativ.

Numeroşi factori, cum sînt densitatea de curent, presiunea parţială a oxigenului şi *p*H-ul soluţiei, pot influenţa potenţialul de reducere al primei faze. Densităţile mari de curent duc la o polarizare de concentraţie care ridică potenţialul de reducere; micşorarea presiunii parţiale duce de asemenea la o deplasare a potenţialului spre valori mai negative. Influenţa *p*H-ului nu intervine decît în soluţii puternic acide sau alcaline; în domeniul de *p*H cuprins între 2,3—8, influenţa mediului nu se manifestă.

Cercetările experimentale pe electrozi de mercur și de argint arată că reacția de reducere nu este influențată de fenomene de adsorbție sau de neomogenitatea suprafeței, deoarece viteza de reducere pentru un anumit potențial este proporțională cu presiunea parțială a oxigenului, adică într-un interval mare de presiuni parțiale ale oxigenului reducerea urmează mersul unei reacții de ordinul întîi; în sistemele eterogene acest ordin de reacție este posibil numai cînd concentrația superficială a substanței adsorbite care reacționează este proporțională cu concentrația sa în masa soluției.

La reducerea oxigenului acest ordin de reacție înseamnă, deci, că valoarea concentrației superficiale a oxigenului este mică și proporțională cu concentrația lui în soluție, iar în al doilea rînd, că în stadiul lent al reacției participă moleculele și nu atomii de oxigen. Ionii de hidrogen și atomii de hidrogen nu participă în primul stadiu al reacției electrochimice; acest fapt rezultă din expresia dedusă din datele experimentale asupra influenței *p*H-ului în primul stadiu de reducere a oxigenului:

$$I = K\,[O_2]\,e^{-\frac{F}{2RT}}. \qquad (27)$$

Fenomenele experimentale conduc deci la concluzia că stadiul lent al reacției constă în adiția electronului la molecula de oxigen, cu formarea unui ion încărcat negativ[1]):

$$O_2 + \varepsilon \rightarrow O_2^- \qquad (28)$$

adică o reacție electrochimică cu participarea oxigenului molecular.

Anionul O_2^- puternic reactiv, acționează cu ionii H^+ și cu al doilea electron:

$$O_2^- + H^+ \rightleftarrows HO_2^{\cdot}; \quad HO_2^{\cdot} + \varepsilon \rightleftarrows HO_2^- \qquad (29)$$

$$HO_2^- + H^+ \rightleftarrows H_2O_2$$

Se poate admite o stare de echilibru

$$O_2^- + 2H^+ + \varepsilon \rightleftarrows H_2O_2 \qquad (30)$$

care determină concentrația ionului O_2^- în soluție.

În soluții foarte acide se poate presupune că în stadiul lent al reacției participă și ionii H^+, cu formarea directă a radicalului liber HO_2.

În mediu alcalin, stadiul lent al reducerii poate fi reacția electrochimică

$$HO_2^{\cdot} + \varepsilon \rightleftarrows HO_2^- \qquad (31)$$

cu formarea ulterioară a apei oxigenate ca mai sus.

Supratensiunea necesară reducerii oxigenului la H_2O_2 pe electrodul de mercur este foarte slabă; reducerea se apropie în acest caz de tipul reducerilor reversibile.

[1] А. Н. Фрумкин и дрг., Кинетика электродных процессов. Издательство Москва. Унив., 1952.

Al doilea stadiu de reducere a oxigenului este trecerea de la H_2O_2 la H_2O. Stadiul lent al acestei faze de reducere este adiţia unui electron la molecula H_2O_2; ca şi în prima fază, ionii H^+ nu participă la acest proces, ceea ce se poate deduce şi prin faptul că potenţialul de reducere nu depinde de *p*H-ul soluţiei. Adiţia electronului este însoţită de scindarea probabilă a moleculei:

$$H_2O_2 + \varepsilon \rightleftarrows OH\cdot + OH^- \qquad (32)$$

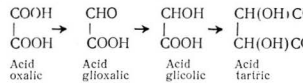
Prin mărirea *p*H-ului soluţiei se produce o scădere a concentraţiei moleculelor nedisociate şi ca urmare are loc o deplasare a potenţialului de reducere spre valori mai negative. Cu alţi electrozi, reacţia de reducere a oxigenului molecular la catod poate urma o altă cale; astfel, Frumkin şi colaboratorii săi arată că pe catodul de cărbune stadiile de reducere sînt

$$O_2 \rightarrow 2O_{ads} \qquad (33)$$

$$O_{ads} + 2H^+ + 2\varepsilon \rightarrow H_2O$$

În acest caz, produsul intermediar este atomul de oxigen adsorbit.

Reducerea acidului oxalic. Acizii bibazici ca, de exemplu, acidul oxalic, se reduc în trepte, însă numai o singură grupă carboxil este redusă; se lucrează în soluţie sulfurică cu catozi de plumb, de mercur sau de cărbune, la o temperatură sub 15°C, obţinîndu-se acid glioxalic. Reducerea mai departe în aceleaşi condiţii se produce extrem de lent; la temperatura de 40—50°C reducerea are însă foarte repede loc pînă la acid glicolic şi chiar acid tartric, conform schemei



Acidul glicolic se poate obţine cu randamente mari folosind catozi de plumb în formă de reţea, cu diafragmă, la temperatura de 50°C şi înlocuind acidul sulfuric cu acid clorhidric. Se pot obţine astfel randamente de curent şi de substanţă de peste 80%. Pentru a obţine 1 kg acid glicolic se consumă 1,8 kg acid oxalic şi 15 kWh, la o tensiune la borne de 5 V. Acidul oxalic se introduce treptat în soluţie.

Cercetări recente asupra cineticii procesului de reducere, privind în special primul stadiu de reducere, au fost efecuate de Izgarîşev-Ariamova folosind un catod de plumb amalgamat, şi de Florianovici (1951) folosind un catod picător de mercur. Studiul variaţiei potenţialului de reducere în funcţie de concentraţia componentelor şi de densitatea de curent arată că acest potenţial variază liniar cu logaritmul densităţii de curent în intervalul $pH = 1{,}5 - 4$, dacă valoarea coeficientului unghiular al curbei de polarizare $de/d\ln I$ este cuprins între 0,09 şi 0,1 V.

Practic, fenomenul apare complicat; dacă însă drept concentraţie a acidului oxalic nu se consideră concentraţia totală, ci concentraţia mo-

leculelor nedisociate în funcţie de pH, se obţine o valoare constantă de 0,1 V. Rezultatele măsurătorilor pot fi deci exprimate şi în acest caz prin relaţia de tipul general:

$$I = K\,[H_2C_2O_4]\,e^{-\frac{\alpha eF}{RT}}, \tag{34}$$

unde K şi α sînt constante ($\alpha = 0{,}6$).

Dependenţa cinetică între intensitatea curentului şi concentraţia moleculelor nedisociate în intervalul $pH = 1{,}5 - 4$ poate fi explicată în ipoteza că stadiul lent al reducerii, determinant de viteză, este adiţia electronului la molecula nedisociată de acid oxalic. Ionii H^+ se adiţionează ulterior, împreună cu al doilea electron, la ionul negativ de acid oxalic, formînd acidul glioxalic; stadiile reducerii vor fi deci

$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + \varepsilon \rightarrow \left(\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}\right)^- + H^+ \rightarrow \begin{matrix}CO\\|\\COOH\end{matrix} + H_2O; \quad \begin{matrix}CO\\|\\COOH\end{matrix} + H^+ + \varepsilon \rightarrow \begin{matrix}CHO\\|\\COOH\end{matrix}$$

Faptul că moleculele nedisociate de acid oxalic sînt reduse mai uşor pe catodul de mercur decît anionii acidului oxalic este în concordanţă deplină cu faptul cunoscut că *anionii se reduc greu pe suprafaţa unui electrod încărcat cu sarcini de acelaşi fel.* Anionii de acid oxalic care apar în primul stadiu al reducerii se pot dimeriza, iar prin reduceri mai departe pot forma acid succinic.

Reducerea nitro-derivaţilor aromatici. Nitro-derivaţii aromatici de tipul $R—NO_2$ pot da prin reducere electrolitică numeroşi produşi de reducere, fie prin reducerea directă în trepte, fie prin reacţii secundare. Astfel se pot obţine:

Nitrozo-derivaţi RNO.

β-*Aril-hidroxilamine* RNHOH care dau prin transformări 1,4-amino-fenol $R\langle^{OH}_{NH_2}$.

Azoxi-derivaţi $\underset{\substack{\downarrow\\O}}{RN} = N — R$:

Azo-derivaţi RN = NR şi hidrazo-derivaţi RNH—HNR, precum şi produşii lor de transformare, benzidinele $H_2NR — RNH_2$.

Amine RNH_2.

Studiul cinetic al reducerii nitro-derivaţilor aromatici este dificil datorită complexităţii fenomenelor care au loc în reacţie; din această cauză măsurătorile diferiţilor autori nu sînt concordante.

Studiul reducerii pe catod de mercur arată că variaţia potenţialului de reducere în funcţie de intensitatea curentului este asemănătoare şi de acelaşi tip cu a multor reacţii electrochimice, adică valoarea coeficientului unghiular al curbei $de/d\ln I$ este apropiată de $\frac{2RT}{F}$.

Concentrația ionilor H^+ în soluție influențează mult valoarea potențialului de reducere; cînd *p*H-ul crește cu o unitate (pentru o anumită densitate de curent), potențialul de reducere devine mai negativ cu aproximativ 60 mV.

O influență importantă asupra potențialului de reducere o are și concentrația nitro-benzenului. După cercetări mai vechi variația vitezei de reducere în funcție de concentrație corespunde cu mărimea constantă $de/d \ln$ [nitro-benzen], egală cu $\frac{2RT}{F}$.

Cercetările mai noi ale lui L. I. Antropov și A. T. Vagramian (1951) arată că variația potențialului în funcție de concentrația nitro-benzenului este mai complexă și este reprezentată printr-o ecuație cinetică de forma

$$e = a - \frac{2RT}{F} \ln I + \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{2RT}{F} \ln \left(1 + K [\text{nitro-benzen}]^{\beta}\right) \tag{35}$$

Caracterul complex al acestei ecuații se datorește capacității de adsorbție a nitro-derivaților pe catodul de mercur. Adsorbția este relativ puternică și, în consecință, prin încărcarea vizibilă a suprafeței cu molecule adsorbite de nitro-derivați, ecuația lui Antropov poate fi interpretată pe baza ipotezei că stadiul lent al reducerii este reacția dintre molecula de nitro-benzen adsorbită, electron și ionul H^+.

Pe electrodul de platină se obține o valoare mai mică a coeficientului unghiular al curbei de polarizare, valoare egală cu aproximativ $\frac{RT}{F}$; după Antropov, acest fenomen se explică prin faptul că molecula de nitro-benzen este redusă chiar de atomii de hidrogen adsorbiți la suprafața electrodului.

Cinetica reducerii substanțelor organice. În literatura electrochimică mai veche se considera că în reducerea electrolitică a substanțelor organice fiecare stadiu electrochimic, legat de schimbarea numărului de sarcini electrice, se desfășoară rapid și este reversibil. Numeroase cercetări mai recente, dintre care unele au fost menționate și în acest capitol, arată că viteza reacțiilor electrochimice, care au loc la reducerea substanțelor organice, poate fi limitată de stadiul pur electrochimic al reacției dintre electroni și moleculele substanței depolarizante, la contactul direct cu suprafața catodului.

Studiul cinetic al acestor reacții dovedește cu certitudine că procesul de trecere a electronului la molecula depolarizantului se desfășoară în unele cazuri extrem de lent față de orice alt stadiu al procesului respectiv.

Se cunosc pe de altă parte o serie de reacții de reducere în care viteza de reacție este limitată de stadiile chimice și, deci, reacția se desfășoară mai încet decît stadiul electrochimic propriu-zis, de exemplu reducerea unor zaharuri, a formaldehidei etc.

C. OXIDAREA ELECTROLITICĂ

Mecanismul reacțiilor de oxidare este mult mai puțin cunoscut decît al reducerilor catodice, deoarece oxidarea unei substanțe la anod este însoțită aproape întotdeauna de fenomene secundare, dintre care cele mai importante sînt dizolvarea anodică și oxidarea suprafeței electrodului. Aceste fenomene pot schimba în timpul reacției starea suprafeței electrodului, influențînd legile cinetice ale oxidării anodice. De aceea, multe rezultate privind studiul oxidării aceleiași substanțe sînt nereproductibile, lăsînd astfel nelămurite uneori numeroase procese care se petrec la anod în timpul oxidării.

Oxidarea anodică a unei substanțe poate consta fie în variația sarcinilor electrice ale ionilor în soluție, fie în creșterea conținutului în oxigen sau, respectiv, micșorarea conținutului în hidrogen al unei substanțe.

Oxidări cu variația sarcinii electrice (reversibile). Aceste procese au loc, în general, cu o viteză foarte mare, ceea ce face să apară o polarizare de concentrație la anod. Curba potențialului urcă aproximativ drept, însă mai puțin regulat decît în cazul dizolvării anodice, deoarece, ca și în cazul reducerii, potențialul este influențat de procesele de difuziune.

Oxidările cationilor urmate de o creștere a sarcinii pozitive, de forma

$$Me^{n+} \rightarrow Me^{(n+m)+} + m\varepsilon, \tag{36}$$

decurg de cele mai multe ori complet, dacă se folosesc anozi inatacabili. Procesul este vizibil numai în cazul cînd ionul de valență ridicată nu dă un potențial de oxidare mai pozitiv decît al descărcării oxigenului. În caz contrar, acești ioni se pot substitui cu ioni OH^- ai apei, producînd la anod o dezvoltare de oxigen, așa cum se întîmplă în cazul ionului Co^{3+}:

$$2Co^{3+} + 2OH^- \rightarrow 2Co^{2+} + O + H_2O$$

Viteza acestei reacții de ordinul întîi

$$-\frac{dx}{dt} = K\,[Co^{3+}]\,[OH^-] \tag{37}$$

este cu atît mai mică, cu cît concentrația ionilor OH^- este mai mică.

Oxidările anionilor (cu scăderea sarcinii negative), ca de exemplu

$$2MnO_4^{2-} \rightarrow 2MnO_4^- + 2\varepsilon$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + \varepsilon,$$

al căror potențial de echilibru este dat de relația $e = \frac{RT}{nF} \ln K \frac{[Ox]}{[Red]}$, se produc cu o viteză atît de mare, indiferent de natura electrodului, încît nu are loc decît o polarizare de concentrație la electrod.

Nu toate oxidările cu variația sarcinii decurg complet reversibil; în special oxidările care conduc la o polimerizare ionică, cum ar fi de

exemplu formarea persulfaţilor din sulfaţi etc., decurg cu un caracter lent foarte pronunţat şi de aceea sînt considerate ca necomplet reversibile. Acest tip de oxidări formează o grupă deosebită de oxidări anodice, numită *oxidare prin polimerizare.*

Oxidările prin polimerizare se produc cînd doi anioni identici, întîlnindu-se în acelaşi punct al anodului, se unesc pentru a da naştere unui singur ion. Exemplul cel mai caracteristic al acestui tip de reacţie este oxidarea anodică, la temperatură joasă, a unei soluţii de acid sulfuric sau de bisulfat cu formare de acid persulfuric sau de persulfat. Se admite în general că ionul HSO_4^- se descarcă şi apoi se dimerizează:

$$HSO_4^- \rightarrow HSO_4 + \varepsilon$$

$$2HSO_4 \rightarrow H_2S_2O_8$$

Deoarece s-a arătat că persulfaţii se pot forma şi prin oxidarea chimică a unui sulfat acid cu fluor gazos, unii cercetători consideră că este posibil ca persulfatul să se formeze la anod prin oxidarea chimică cu oxigenul produs la anod.

Tipuri de oxidări asemănătoare sînt transformarea carbonaţilor în percarbonaţi, a tiosulfaţilor în tetrationaţi, a boraţilor în perboraţi etc.

Oxidări cu creşterea conţinutului în oxigen (ireversibile). Din această grupă face parte oxidarea cationilor la anioni care conţin oxigen (de exemplu Cr^{3+} la CrO_4^{2-}, Mn^{2+} la MnO_4^- etc.) sau a anionilor cu un conţinut mai scăzut în oxigen, la anioni cu un conţinut mai bogat în oxigen (de exemplu NO_2^- la NO_3^-, SO_3^{2-} la SO_4^{2-} etc.), oxidarea sărurilor alcaline ale acizilor alifatici şi, în sfîrşit, oxidarea combinaţiilor neionizate, de obicei substanţe organice.

În general, aceste oxidări electrolitice decurg mult mai lent, ceea ce dovedeşte că substanţele respective sînt depolarizanţi anodici mai puţin activi. Curbele potenţialului anodic în funcţie de curent nu cresc în linie dreaptă, ci prezintă o mare rază de curbură; datorită acestui fapt se pot atinge uşor potenţiale anodice foarte ridicate, astfel încît se poate ajunge la degajare de oxigen molecular.

Deoarece oxigenul, ca şi hidrogenul, poate da supratensiuni ridicate pe anumite metale, puterea de oxidare a oxigenului dezvoltat la anod poate să fie mult mărită prin folosirea ca anod a unui metal corespunzător; în felul acesta pot deveni posibile oxidări care nu pot fi obţinute pe cale chimică.

Procesul oxidării anodice este funcţie deci de toţi factorii care pot influenţa potenţialul de descărcare al oxigenului, adică concentraţia ionilor OH^- în soluţie, natura materialului care formează anodul şi starea suprafeţei sale, temperatura, durata electrolizei, densitatea de curent şi natura electrolitului, cum şi eventualele substanţe străine care se găsesc în soluţie.

Descărcarea anodică a oxigenului. Una din cele mai importante reacţii anodice, descărcarea oxigenului, a fost studiată atît în mediu acid, cît şi în mediu alcalin, folosind în ambele cazuri electrozi neatacabili.

Fenomenele de polarizare observate la anod la descărcarea oxigenului depind în mare măsură de prelucrarea preliminară a suprafeței electrodului, obținută printr-o prealabilă polarizare fie catodică, fie anodică. Toate fenomenele observate duc la concluzia că descărcarea oxigenului nu se face pe suprafața metalului curat, ci pe suprafața acestuia acoperită într-o măsură mai mare sau mai mică cu oxizi (v. supratensiunea oxigenului, pag. 370).

În afară de aceasta, existența atomilor de oxigen, chiar în cantități neînsemnate, poate modifica mecanismul și uneori direcția reacțiilor ce au loc la electrod. Interpretarea teoretică a descărcării anodice a oxigenului trebuie deci studiată în funcție atît de natura suprafeței electrodului, cît și a stratului de oxizi formați.

Reacția de descărcare a oxigenului la anod, cunoscută mai de mult sub denumire de *teoria oxidică*, admite că acest proces are loc în două stadii: în primul stadiu atomii de oxigen formați prin descărcarea ionilor OH^- acționează asupra atomilor metalului formînd un oxid superior; în al doilea stadiu oxidul superior se scindează cu formarea unui oxid inferior și a oxigenului molecular. Se admite că oxizii formați pot fi sau compuși cu compoziție determinată, posedînd proprietățile unei faze independente, sau straturi adsorbite avînd grade de saturare diferite.

În forma sa inițială, teoria oxidică considera că stadiul lent al procesului care duce la apariția supratensiunii este stadiul al doilea, de scindare a oxidului metalic. Cercetările mai recente, în special ale cercetătorilor sovietici, consideră că stadiul lent al procesului este stadiul de descărcare a ionilor OH^- cu formarea oxidului superior (L. M. Volcikova și A. I. Krasilscikov 1949). Acest mecanism a fost confirmat mai tîrziu de T. I. Zalkind și B. V. Ersler (1951), în urma studiului descărcării oxigenului pe electrodul de platină; s-a stabilit că viteza de depunere electrochimică a atomilor de oxigen nu numai că se poate măsura, dar este relativ mică în comparație cu a altor atomi, de exemplu a atomilor de hidrogen.

În faza actuală a cercetărilor este, totuși, greu să se dea o interpretare unică a cineticii descărcării oxigenului, deoarece din determinările experimentale rezultă că vitezele celor două stadii se schimbă în funcție de valoarea potențialului de electrod și de condițiile experienței. Ipoteza cea mai exactă este, după L. Elin (1951), că la densități mici de curent și la potențiale pozitive nu prea mari viteza de reacție este determinată de viteza de scindare a oxidului superior (ca stadiu lent), iar la densități de curent ridicate și la potențiale mai pozitive, descărcarea ionilor OH^- determină viteza procesului.

Influența ionilor OH^- asupra oxidării electrolitice. Conform expresiei potențialului de electrod

$$e = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{O_2}^{1/2}}{a_{OH^-}},$$

valoarea potenţialului electrodului de oxigen va fi cu atît mai mică, cu cît activitatea ionilor OH^- în soluţie este mai mare. În soluţii alcaline potenţialul electrodului de oxigen va fi deci întotdeauna mai mic decît în mediu acid. Din această cauză oxidarea unui compus care este un slab depolarizant anodic se poate realiza mai uşor în mediu acid decît în mediu alcalin. Trebuie observat că în cazul unui electrolit neutru, acesta, prin electroliză, devine acid în spaţiul anodic, dacă prin procesul de oxidare nu rezultă ioni OH^-.

O importanţă deosebită o prezintă alegerea mediului la oxidarea substanţelor organice: substanţele puternic disociate, la care oxidarea priveşte anionul organic, pot fi oxidate uşor în mediu alcalin, în timp ce substanţele nedisociate, la care oxidarea priveşte molecula nedisociată, se oxidează de preferinţă în mediu acid.

Influenţa naturii anodului asupra oxidării. Datorită dizolvării anodice, metalele care pot fi utilizate ca anozi sînt puţin numeroase: astfel, în mediu acid se pot utiliza aurul şi mai ales platina, iar în mediu alcalin, fierul şi nichelul. În unele cazuri se pot utiliza şi electrozi cu superoxizi: astfel, în mediu acid (sulfuric) se pot folosi anozi de peroxid de plumb, iar în mediu alcalin, anozi de oxid de nichel (III). S-a propus, de asemenea, ca anod şi superoxidul de mangan, dar se pare că acest electrod nu a găsit pînă acum aplicaţii practice.

Se poate obţine un electrod cu superoxid utilizînd un anod de platină şi adăugînd în soluţia anodică o cantitate mică de sare metalică: aceasta, prin electroliză, poate depune pe anod superoxidul respectiv (de exemplu de plumb).

Influenţa materialului din care este format electrodul se poate manifesta favorabil asupra reacţiei de oxidare, fie prin supratensiunea ridicată pe care o poate da, fie prin efect catalitic; ambii factori pot influenţa simultan oxidarea.

Platina şi aurul dau o supratensiune foarte ridicată, în timp ce fierul şi nichelul produc o supratensiune neînsemnată la descărcarea oxigenului.

Influenţa catalitică a metalului anodic asupra vitezei de oxidare apare la procesele de oxidare fără degajare de oxigen, care influenţează puternic potenţialul de electrod.

La oxidarea compuşilor puternic depolarizanţi, unde acţiunea catalitică sau supratensiunea nu au un rol hotărîtor, se va folosi pentru anod un material cît mai puţin costisitor; în special, înlocuirea platinei a fost o preocupare permanentă a cercetătorilor, deşi înlocuirea sa în multe cazuri (în special la obţinerea persărurilor) nu a dus la randamente de curent prea ridicate.

Încercările de a înlocui platina cu anozi de wolfram, molibden sau de tantal nu au reuşit, deoarece aceste metale se corodează şi, în acelaşi timp, au o acţiune de supapă electrolitică.

Dacă la oxidare se produce simultan o dezvoltare de oxigen, atunci metalul din care este format anodul are un rol deosebit, deoarece determină potenţialul de descărcare al oxigenului. Substanţele care se oxidează uşor sau care nu se descompun la un potenţial ridicat

pot fi oxidate cu un anod de platină sau de aur, cu care se obține o supratensiune ridicată pentru oxigen; cînd substanța care se oxidează se descompune la un potențial ridicat, se vor prefera electrozi de fier sau nichel, care dau supratensiuni mici, chiar dacă această substanță este un depolarizant anodic mai slab.

Numeroase exemple pot arăta influența directă a naturii anodului asupra randamentului de curent. Astfel, oxidarea acidului oxalic la bioxid de carbon și apă este mai energică cu un electrod de platină platinată decît cu un electrod de platină lustruită. Oxidarea acidului iodic la acid periodic este neglijabilă cu un anod de platină și este completă cu un anod de plumb peroxidat, datorită acțiunii catalitice a acestuia; la o densitate de curent de 1—2 A/dm^2, după o oră de electroliză, randamentul este de 1% cu anodul de platină și 100% cu anodul de plumb peroxidat.

În tabela 65 se dau cîteva cifre care arată influența materialului anodic asupra randamentului de curent la oxidarea unor compuși organici și neorganici.

Tabela 65

Influența materialului anodic asupra randamentului de curent la oxidarea electrolitică

Natura anodului	$NaHCO_3$ (1 n) KOH (2 n) $D_i = 3{,}3$ A dm^2		$K_2C_2O_4$ (2 n) KOH (1 n) $D_i = 3{,}3$ A/dm^2		KNO_2 (1 n) KOH (1 n) $D_i = 2$ A/dm^2	
	Randamentul de curent η_c %	Tensiunea V	Randamentul de curent η_c %	Tensiunea V	Randamentul de curent η_c %	Tensiunea V
Platină lustruită	96	2,8 —2,9	89 98	3,1 —3,15	108	2,53—2,61
Iridiu	86	2,6 —2,8	88	2,62—2,64	97	2,6 —2,69
Paladiu	97	1,9 —2,1	0	2,3 —2,5	96	2,3 —2,34
Nichel	45	1,97—2,07	—	—	4	2,2 —2,24
Fier	18	1,99—2,15	0	2,2	4	2,3 —2,39

Influența temperaturii și a timpului de electroliză asupra oxidării.

1. *Influența temperaturii.* Adeseori, ridicarea temperaturii aduce o scădere a vitezei de oxidare, datorită influenței pe care temperatura o are asupra curbei potențialului în funcție de densitatea de curent. În acest caz, este evident că concentrația depolarizantului anodic, care poate fi oxidat fără a produce o degajare de oxigen, va fi foarte mică. În numeroase cazuri însă, influența temperaturii se poate manifesta și prin creșteri de randament. Acțiunea temperaturii este extrem de complexă și nu este posibil să se prevadă cu certitudine sensul în care va putea influența reacția de oxidare anodică; lămuriri precise nu se obțin decît pe cale experimentală.

2. *Influența timpului.* La reducerea electrolitică acest factor nu a fost luat în considerare, pentru că nu modifică nici cinetica reacției și nici randamentul de curent. La oxidarea anodică durata electrolizei

este însă de o mare importanță. Potențialul anodului crește, în general, în cursul electrolizei și prin urmare activitatea sa se mărește în timp, după cum s-a putut verifica în numeroase cazuri. Dacă substanța care se oxidează este susceptibilă să se descompună la potențiale anodice ridicate, randamentul de curent va scădea cu durata electrolizei; acesta este cazul oxidării anodice a numeroase substanțe organice.

Influența densității de curent asupra oxidării. Ca și temperatura, influența densității de curent poate să fie foarte complexă.

În general, cînd substanța care se oxidează este un bun depolarizant anodic, deci cînd oxidarea se face fără degajare de oxigen, randamentul de curent scade cu creșterea densității curentului; astfel, de exemplu, la oxidarea acidului oxalic, care are loc cu un randament teoretic pentru o densitate de curent de 0,83 A/dm², randamentul de curent scade la 10% cînd densitatea de curent crește de patru ori; de asemenea, oxidarea alcoolului etilic la aldehidă are loc cu un randament de 98% pentru densități cuprinse între 3 și 10 A/dm² și de 73% pentru 48 A/dm². În același fel se comportă oxidarea iodatului de potasiu la periodat, cum și numeroase alte tipuri de oxidări.

Cînd substanța care se oxidează nu este un bun depolarizant anodic și oxidarea are loc cu degajare de oxigen, procesul necesită un potențial anodic mai ridicat și deci o densitate de curent mai ridicată; în acest caz, randamentul de curent crește cu densitatea de curent și poate trece printr-un maxim. Totuși, cînd oxidarea cu descărcare de oxigen se face cu un anod la care ridicarea densității de curent aduce o creștere foarte mică a potențialului anodic, cum este de exemplu cazul electrozilor de fier, creșterea densității de curent coboară randamentul.

Influența electrolitului și a substanțelor străine asupra oxidării. Foarte mulți ioni prezenți în soluție pot avea o acțiune catalitică sau inhibitorie asupra vitezei de oxidare.

Creșteri mari de randament se obțin prin adăugare la electrolit a unor săruri metalice cu mai multe trepte de oxidare, care în cantități foarte mici au o acțiune catalitică foarte puternică, în special la oxidarea substanțelor organice insolubile și, în același timp, greu oxidabile; astfel sînt, de exemplu, sărurile cerice, manganații, vanadații, cromații etc. Mecanismul de acțiune a acestor agenți catalitici se bazează pe o serie continuă de oxidări și reduceri. Ei oxidează substanțele organice cu care vin în contact pe o suprafață mare, prin agitare puternică și emulsionare; reducîndu-se însă, se reoxidează imediat la anod și pot acționa din nou ca oxidanți, procesul continuînd mai departe. În acest mod, o mare parte din oxigenul anodic, care s-ar fi pierdut, în special în cazul cînd compusul care se oxidează este un rău depolarizant, se folosește în oxidare. Acești catalizatori sînt deci, de fapt, *purtători de oxigen*. La utilizarea lor nu mai este necesar ca potențialul anodic să fie mai ridicat decît potențialul redox al sistemului respectiv, adică în cazul sărurilor cerice se poate lucra cu un potențial anodic $e_A \approx 1{,}48$ V, care este potențialul normal al sistemului Ce^{4+}/Ce^{3+}.

Prezența ionilor F^-, precum și a celorlalți ioni de halogeni, are o acțiune catalitică favorabilă asupra randamentului de oxidare; de asemenea, prezența ionilor SO_4^{2-}, ClO_4^- etc. coboară potențialul anodic necesar pentru degajarea oxigenului.

În sfîrșit, trebuie amintită și influența mediului dizolvant și a adaosurilor de alți dizolvanți, ca alcool etc.; această influență se bazează evident pe concentrația ionilor OH^- care pot fi prezenți în soluție și care pot să influențeze potențialul anodic. În afară de aceasta, în unele cazuri influența solventului poate fi de natură pur catalitică.

La oxidarea compușilor organici cu moleculă mare, este deseori necesar ca oxidarea să nu fie prea energică, deoarece poate apărea o oxidare prea înaintată, care duce la descompunerea produșilor formați; în aceste cazuri potențialul anodic nu trebuie să aibă o valoare prea ridicată. Se poate opri potențialul la o valoare medie, care să ducă la formarea compușilor intermediari, prin utilizarea unui curent ondulat (v. cap. XIX).

Oxidarea compușilor anorganici. În marea majoritate a cazurilor, procesele de oxidare a substanțelor anorganice fac parte din grupa oxidărilor reversibile sau a oxidărilor prin polimerizare.

Spre deosebire de reducere, oxidarea electrolitică a compușilor anorganici prezintă un deosebit interes practic, pentru că permite să se obțină mulți compuși anorganici prin metode mai simple și mai economice decît cele chimice. Astfel se pot oxida ușor și cu randamente mari cationii metalici de la o treaptă de valență inferioară la o treaptă superioară, anionii anorganici ca de exemplu SO_3^{2-} la persulfați cu formare de apă oxigenată, CO_3^{2-} la $C_2O_6^{2-}$, MnO_4^{2-} la MnO_4^-, ClO^- la ClO_3^-, ClO_3^- la ClO_4^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ la $[Fe(CN)_6]^{3-}$ etc. Aceste probleme se găsesc descrise pe larg în toate tratatele de tehnologie electrochimică.

Oxidarea compușilor organici. Compușii organici sînt în general neelectroliți și în foarte multe cazuri ei sînt insolubili sau greu solubili în apă. În aceste condiții oxidarea anodică este posibilă numai emulsionînd puternic compusul organic cu un electrolit care servește în același timp drept conducător de curent și sursă de oxigen.

Substanțele din această categorie sînt depolarizanți slabi, iar oxidarea decurge foarte lent și nu corespunde unui echilibru; oxidările de acest tip sînt deci ireversibile. În multe cazuri apar reacții intermediare complicate, în special formare de peroxizi labili. Natura materialului anodic, ca și natura electrolitului, influențează în foarte mare măsură viteza de reacție și întregul proces de oxidare.

Anozii de platină, de plumb și de cupru dau randamentele cele mai bune la oxidare; electrozii de grafit sau de cărbune acționează mai puțin energic, însă și aici, ca și la electrozii metalici, se poate ajunge ușor pînă la descompunerea completă a substanței organice la CO_2 și H_2O. Sub acțiunea oxigenului anodic electrozii de cărbune și de grafit mai pot da în soluții acid melitic.

La oxidarea substanţelor organice trebuie deci să se limiteze efectul de oxidare, pentru a nu se ajunge la distrugerea completă a substanţei respective; în acest scop compusul organic care se oxidează trebuie să fie în concentraţie mare, iar temperatura de lucru va fi în general joasă, utilizîndu-se în mare măsură şi purtători de oxigen. Purtătorii de oxigen (sărurile cerice, manganaţii, cromaţii etc.) reglează transportul oxigenului anodic, fac ca procesul de oxidare să decurgă mai lent şi menţin potenţialul anodic, aşa cum s-a arătat, în limite determinate. Folosind ca purtător de oxigen sulfatul ceric, Atanasiu a reuşit să oxideze, la presiune atmosferică, parafina cu randamente mari de substanţă şi de curent[1]).

Oxidarea compuşilor alifatici ionizaţi. În anul 1849 *Kolbe*, căutînd să izoleze radicalul metil prin electroliza unei soluţii apoase de acetat de potasiu, folosind un anod de platină, a obţinut etan şi bioxid de carbon, conform reacţiei probabile

$$2CH_3COOK + O + H_2O = C_2H_6 + 2CO_2 + 2KOH$$

sau

$$2CH_3COO^- \rightarrow CH_3{-}CH_3 + 2CO_2 + 2\varepsilon$$

Cu un anod de platină platinată se formează aproape numai bioxid de carbon.

După Kolbe, etanul se formează prin oxidarea anodică a acetatului; după alţi autori, ionul acetat se descarcă, apoi doi radicali acetat se unesc pentru a da etan şi bioxid de carbon; în anul 1916 Fichter a reluat această problemă, fără a ajunge însă la o concluzie definitivă asupra naturii chimice sau electrochimice a acestor oxidări anodice.

Dovada esenţială a descărcării anionilor constă în faptul că degajarea de gaz începe totdeauna la un potenţial anodic definit şi că sinteza lui Kolbe poate avea loc şi în medii neapoase, în care reacţiile directe de oxidare sînt considerate imposibile. Potenţialul anodic definit corespunde, probabil, descărcării ionilor OH^- şi degajării de oxigen; în afară de aceasta nu este încă stabilit că la anod, în soluţii neapoase, nu poate avea loc o oxidare chimică.

Pe lîngă reacţia principală de oxidare se mai poate forma acetonă:

$$2\,CH_3COO^- \rightarrow CH_3{-}CO{-}CH_3 + CO_2 + {}^1/_2\,O_2 + 2\varepsilon$$

Dacă concentraţia în ioni OH^- a spaţiului anodic creşte, se formează, în special, alcoolul metilic:

$$CH_3COO^- + OH^- \rightarrow CH_3OH + CO_2 + 2\varepsilon$$

Ionii OH^- se pot descărca şi ei la anod cu formare de oxigen:

$$2\,OH^- \rightarrow O + H_2O + 2\varepsilon$$

[1]) Bull. Chim., Soc. Roum. Sc., XXXI, 1928; Berichte chem. Ges., 64, 1931, p. 252—260.

și deci alcoolul metilic poate fi oxidat mai departe la aldehidă formică și oxid de carbon:

$$CH_3OH + O = HCHO + H_2O$$

$$HCHO + O = CO + H_2O.$$

Creșterea concentrației electrolitului și a densității de curent favorizează reacția principală; creșterea temperaturii micșorează randamentul în etan și alcool metilic și mărește degajarea de oxigen. Prezența ionilor OH^- reduce aproape complet formarea etanului.

Sinteza Kolbe *este cu totul generală;* ea poate fi aplicată tuturor sărurilor alcaline ale acizilor grași superiori. În general, aceste transformări sînt extrem de complexe. Numeroase cercetări foarte complete au format obiectul amănunțit al acestor procese de oxidare anodică.

CAPITOLUL XVIII

ELECTROLIZA SĂRURILOR TOPITE

A. MIGRAȚIA IONILOR ȘI CONDUCTIBILITATEA ÎN TOPITURI

Electroliza sărurilor topite nu se deosebește fundamental de electroliza soluțiilor apoase. Deoarece sarea topită reprezintă un sistem mai simplu decît soluția apoasă, întrucît lipsesc ionii solventului, ar fi normal ca acest fel de electroliză să întîmpine mult mai puține dificultăți. Practic însă, din cauza temperaturii ridicate la care se lucrează apar o serie de complicații, și anume: posibilitatea de reacție între componente și produșii separați la electrozi, apariția curenților de convecție în sarea topită, solubilitatea în topitură a metalelor separate la catod etc., complicații care arată că procesele în topitură și la electrozi se deosebesc de electroliza soluțiilor apoase și, parțial, de a celor neapoase.

Datorită reacțiilor secundare enumerate mai sus, în numeroase cazuri legea lui Faraday nu se verifică „aparent", iar randamentele de curent sînt mai mult sau mai puțin depărtate de valorile teoretice. Principala cauză a erorilor se datorește faptului că metalul se separă la catod ca o „ceață metalică" foarte fină, care parțial se poate dizolva în sarea topită la temperaturi înalte, iar parțial difuzează în masa topită unde, intrînd în reacție cu gazul degajat la anod, reface în parte electrolitul; aceste procese, mai mult sau mai puțin intense, în funcție de condițiile de lucru, produc scăderi importante ale randamentului de curent.

Cercetări experimentale sistematice la electroliza clorurii de plumb au arătat că randamentul de curent scade cu creșterea temperaturii, cu densitatea de curent și cu micșorarea distanței între electrozi, deoarece acești factori favorizează solubilitatea metalului în sarea topită și difuziunea ceței metalice spre anod. La temperatura de fierbere a metalului (950°C) și la o anumită densitate de curent, ca efect final nu se mai separă de loc plumbul. Luîndu-se o serie de precauții și lucrîndu-se la temperatura de 520°C s-a obținut la catod plumb cu un randament de 99,98%, ceea ce confirmă valabilitatea legii lui Faraday la electroliza topiturilor. De altfel, numeroase alte încercări de electroliză a sărurilor topite au putut verifica generalitatea acestei legi.

Deși s-au făcut un număr foarte mare de cercetări în domeniul electrolizei sărurilor topite, se poate spune totuși că procesele electrochimice ale sărurilor topite sînt mult mai puțin lămurite decît procesele electrochimice ale soluțiilor de electroliți.

Migrația ionilor în topituri și în substanțe cristalizate. Cercetările și observațiile efectuate asupra migrației ionilor și a numerelor de transport se bazează în marea majoritate pe determinări experimentale. Astfel, prin electroliza amidurii de sodiu sau de potasiu se separă la catod metalul alcalin, în timp ce la anod are loc procesul

$$6NH_2^- \rightleftarrows 4NH_3 + N_2 + 6\varepsilon$$

ceea ce face să se admită o disociere după schema

$$NaNH_2 \rightleftarrows Na^+ + NH_2^-$$

La electroliza hidrurii de litiu se separă la catod litiu, iar la anod, hidrogen, acesta jucînd deci rolul unui halogen; se poate admite deci schema de disociere

$$LiH \rightleftarrows Li^+ + H^-$$

Un fenomen analog se observă la electroliza hidrurii de calciu într-un eutectic topit de clorură de calciu și de clorură de litiu, unde la anod are loc descărcarea cantitativă a hidrogenului, conform legii lui Faraday, ceea ce face să se admită schema de disociere

$$CaH_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2H^-$$

Cercetările experimentale au arătat, de asemenea, că la trecerea curentului metalele pure și aliajele metalice în stare topită nu se comportă ca conductori electronici, deși aceasta este o proprietate specifică a metalelor în stare solidă. Dacă un aliaj metalic este folosit ca conductor electronic, se dovedește experimental că sub acțiunea cîmpului electric electronii se îndreaptă spre anod, în timp ce ionii metalici se deplasează spre catod; și aici poate apărea o diferență de concentrație la electrozi, însă în măsură mult mai mică decît la electroliza soluțiilor de electroliți. Metalul din aliaj care se ionizează mai ușor conform schemei

$$Me \rightleftarrows Me^+ + \varepsilon$$

transportă curentul de preferință, în timp ce electronii migrează spre anod; metalul transportat mărește concentrația în jurul catodului. Al doilea component al aliajului se deplasează prin difuziune numai cît este necesar să egalizeze diferența de concentrație.

Seria de mai jos, stabilită de K r e m a n,

Anod | Bi—Sb—Hg—Pb—Sn—Zn—Cd—Cu—Ag—Al—Na—K | Catod

arată că dacă se aliază două metale din această serie, sub acțiunea unei căderi de tensiune metalul din dreapta va fi transportat către catod.

Rezultate foarte importante s-au obținut la studiul transportului de curent prin substanțele cristalizate. Astfel sticla, care este considerată ca o soluție subrăcită, conduce curentul în stare solidă ca un conductor electrolitic; punînd o bară de sticlă de sodiu în contact, prin cele două capete, cu doi electrozi de mercur, L e B l a n c a obținut la catod, prin

electroliză sub acțiunea unui curent electric continuu, 4/5 din cantitatea de sodiu din sticlă.

Metalul care se separă se depune în jurul catodului sub formă de fire, formînd punți metalice care întrerup electroliza. Pentru a evita acest inconvenient, Tubandt a întrebuințat pentru cercetare un cilindru obținut prin presarea pulberii de sare care se cercetează. Deoarece a observat că un cilindru format din pulbere de iodură de argint α nu formează suprafețe metalice, a folosit această substanță ca tampon de legătură înaintea catodului; astfel, de exemplu, la determinarea transportului de curent a format sistemul

Anod Argint | Bromură de argint — Iodură de argint α | Catod Platină

Pulberile se introduc într-un tub de sticlă, se presează și se așază între cei doi electrozi. S-a stabilit astfel că argintul se dizolvă cantitativ la anod și se depune la catod; după electroliză, greutatea cilindrilor a rămas constantă, ceea ce arată că numai ionul Ag^+ transportă curentul prin electroliză, deci $n_{Ag^+} = 1$.

În tabela 66 se dau numerele de transport, după Tubandt, ale cîtorva săruri simple și săruri duble.

Tabela 66

Numerele de transport în topituri

Sarea	Temperatura °C	n_c	n_a	Sarea	Temperatura °C	n_c	n_a
Clorură de argint	200—350	1,00		Clorură de bariu	400—700		1,00
Bromură de argint	200—300	1,00		Bromură de bariu	350—450		1,00
Iodură de argint α	20	1,00		Fluorură de plumb	200		1,00
Iodură de argint β	150—400	1,00		Clorură de plumb	200—425		1,00
Sulfură de argint α	180—450	1,00		Bromură de plumb	250—365		1,00
Sulfură de calciu α	220	1,00		$KCl - 2\,PbCl_2$	280		1,00 Br^-0,133
Iodură de sodiu	500	1,00		$PbBr_2 - PbF_2$	250—300		F^-0,867
Clorură de sodiu	400—425	1,00		$PbBr_2 - 4\,PbF_2$	230		Br^-0,F^-1

Se observă deci că în săruri cristalizate curentul este transportat fie numai de anion, fie numai de cation; avem deci a face cu un curent unipolar. La spatul de Islanda curentul este transportat numai de anion, în timp ce la cuarț ambii ioni transportă curentul. S-a stabilit însă că și sărurile simple pot fi conductori bipolari; astfel clorura de sodiu pînă la 425°C este conductor pur cationic, iar peste 500°C devine conductor bipolar, pentru că ambii ioni iau parte la transportul curentului, cu atît mai mult, cu cît temperatura este mai ridicată. De asemenea, conductibilitatea bipolară s-a observat în aceleași condiții la iodura de plumb.

în marea lor majoritate, în stare topită, sărurile se comportă ca conductori bipolari.

Conductibilitatea electroliților în stare topită. Ca și la soluțiile apoase, conductibilitatea sărurilor topite se exprimă fie prin conductivitate, fie prin conductivitatea echivalentă (respectiv molară). Conductivitatea γ are aceeași semnificație ca și la soluțiile apoase. Conductivitatea molară Λ_m reprezintă produsul între conductivitate și volumul molecular al sării topite $\Lambda_m = \gamma\ V$.

Conductivitatea echivalentă Λ reprezintă produsul dintre conductivitate și volumul corespunzător $\frac{V}{z}$ al unui echivalent-gram de sare topită, unde z este numărul de valență al moleculei (1 pentru NaCl; 2 pentru $CaCl_2$; 3 pentru $AlCl_3$ etc.); deci

$$\Lambda = \gamma \frac{V}{z}. \qquad (1)$$

Dispozitivul experimental pentru determinarea conductivității este identic, în principiu, cu cel utilizat la soluțiile apoase de electroliți. Vasul de conductibilitate trebuie confecționat dintr-un material rezistent la temperaturi înalte (porțelan, cuarț etc.), iar electrozii sînt din platină lustruită. Ca sursă de curent alternativ, în locul bobinei de inducție se folosește un transformator pendular, care dă un minim de sunet mai distinct. Celula de rezistență în care se află sarea de cercetat se introduce într-un cuptor electric pînă la temperatura respectivă, după care se face măsurătoarea în modul arătat în cap VI.

În figura 167 se arată variația conductivității cu temperatura a cîtorva cloruri și a metafosfatului de sodiu. Dacă se compară aceste valori cu acelea ale soluțiilor apoase la temperatura camerei, se găsește că, în general, sînt mult mai ridicate. În general, conductivitatea crește cu temperatura; au fost observate însă și scăderi la iodura mercurică, la triclorura și tribromura de indiu.

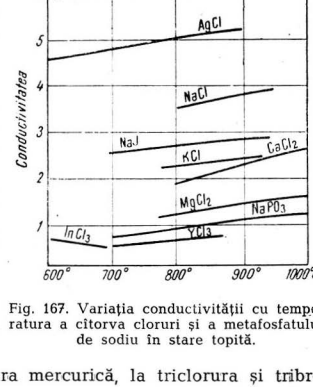


Fig. 167. Variația conductivității cu temperatura a cîtorva cloruri și a metafosfatului de sodiu în stare topită.

Clorurile indicate în fig. 167, împreună cu azotații, carbonații, sulfații, molibdații și wolframații metalelor alcaline, se caracterizează printr-o conductivitate foarte ridicată în stare topită. În afară de aceste substanțe, se găsesc o serie de cloruri care se caracterizează printr-o

conductivitate extrem de slabă deasupra punctului de topire, conductivitatea lor fiind mai mică decît $1 \cdot 10^{-5}$ mho.

În tabela 67 se dau conductivităţile echivalente ale clorurilor ordonate după principalele grupe ale sistemului periodic.

Numerele de sub formulele clorurilor respective arată conductivitatea echivalentă la punctul de topire. La unele dintre ele se dă conductivitatea γ. Linia groasă separă clorurile bune conducătoare de cele cu conductivitatea redusă. Se observă că în fiecare şir conductivitatea scade de la stînga la dreapta, deci cu creşterea valenţei. Între topiturile cu conductivitate mare şi între cele cu conductivitatea minimă (izolanţi) se găsesc o serie de cloruri cu conductivitate mijlocie.

Tabela 67

Conductivităţile echivalente ale clorurilor

HCl 10^{-6}					
$LiCl$ 166	$BeCl_2$ 0,086	BCl_3 0	CCl_4 0		
$NaCl$ 133,5	$MgCl_2$ 28,8	$AlCl_3$ $15 \cdot 10^{-6}$	$SiCl_4$ 0	PCl_5 0	
KCl 103,5	$CaCl_2$ 51,9	$ScCl_3$ 15	$TiCl_4$ 0	VCl_4 0	
$RbCl$ 78,2	$SrCl_2$ 55,7	YCl_3 9,5	$ZrCl_4$ —	$NbCl_5$ $\gamma = 2 \cdot 10^{-7}$	$MoCl_5$ $\gamma = 1{,}8 \cdot 15^{-6}$
$CsCl$ 66,7	$BaCl_2$ 64,6	$LaCl_3$ 29	$HfCl_4$ —	$TaCl_5$ $\gamma = 3 \cdot 10^{-7}$	WCl_6 $\gamma = 2 \cdot 10^{-6}$
				$ThCl_4$ 16	UCl_4 $\gamma = 0{,}34$

Clorurile metalelor cu mai multe stări de valenţă au conductivitatea echivalentă cu atît mai mare, cu cît este mai mică valenţa metalului; cîteva exemple se pot vedea în tabela 68.

Relaţia dintre conductivitatea echivalentă Λ şi valenţă *Tabela 68*

Compusul	Λ mho · cm^{-1}	Compusul	Λ mho · cm^{-1}	Compusul	Λ mho · cm^{-1}	Compusul	Λ mho · cm^{-1}
Hg_2Cl_2 $HgCl_2$ $In\ Cl$	40 $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ 130	$TlCl_3$ $SnCl_2$ $SnCl_4$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ 21,9 0	$InCl_2$ $InCl_3$ $TlCl$	29 17 46,5	$PbCl_2$ $PbCl_4$	40,7 $2 \cdot 10^{-5}$

Se observă că variaţia conductivităţii echivalente este funcţie şi de natura metalului; la clorurile indiului, de exemplu, scăderea conductivităţii echivalente este mult mai mică decît la clorurile de staniu şi de plumb.

În general, privitor la conductibilitatea clorurilor se observă următoarele:

Clorurile bune conducătoare sînt greu volatile și au puncte de topire înalte; clorurile neconducătoare sau slab conducătoare au puncte de topire joase și sînt ușor volatile. Această concordanță între proprietăți este atribuită de Biltz faptului că sărurile bune conducătoare sînt constituite din rețele de ioni, iar cele neconducătoare, din rețele de molecule; de aceea, în topiturile bune conducătoare predomină ionii, iar în cele rău conducătoare predomină moleculele.

După treptele de conductibilitate, Biltz admite că la unele topituri disociația este completă ca, de exemplu, la azotați și la halogenurile metalelor alcaline; la alte topituri ca, de exemplu, la clorurile metalelor alcalino-pămîntoase, disociația este parțială; în sfîrșit, pot exista și combinații complet nedisociate chiar în stare topită. Se poate admite deci și la topituri trecerea de la legături polare la legături nepolare.

Un important criteriu pentru cunoașterea stării ionice a unei topituri este, după Klemm, variația volumului molecular al substanței; astfel pentru cloruri s-a stabilit că:

a) topiturile slab conducătoare (combinații moleculare) au volume moleculare mai mari decît ale sărurilor bune conducătoare (combinații ionice);

b) topiturile combinațiilor moleculare au o dilatație termică mare, spre deosebire de topiturile ionice, ale căror dilatații termice au valori neînsemnate;

c) în cadrul sistemului periodic volumul molecular crește, în timp ce conductivitatea scade;

d) la topiturile combinațiilor moleculare, volumul molecular crește în general cu greutatea moleculară.

Există însă și abateri de la aceste reguli; astfel, de exemplu, $ZnCl_2$, $CaCl_2$ și $HgCl_2$ au volume moleculare aproape egale, deși $ZnCl_2$ și $HgCl_2$ sînt combinații rău conducătoare[1]).

Pentru cunoașterea stării ionice a topiturilor s-au efectuat o serie de determinări cantitative, cu scopul de a determina gradul de disociere al sării topite; astfel, Walden și colaboratorii săi au cercetat proprietățile a aproximativ 20 de picrați de alchil-amoniu (care sînt electroliți tipici în soluții apoase și în stare topită). Deoarece punctul de topire al acestor săruri este coborît, s-a putut determina exact densitatea, viscozitatea și conductivitatea electrică, iar valorile obținute au fost comparate cu acelea ale soluțiilor apoase de picrați. Această comparație arată că în stare topită picrații bazelor cuaternare de amoniu sînt practic complet disociați, cei secundari sînt disociați aproximativ 50%, iar cei primari și terțiari sînt disociați în proporție de aproximativ 20%. Așadar, și la sărurile topite se pot deosebi electroliți tari și electroliți slabi.

[1]) Această anomalie se explică prin deformarea moleculelor în momentul topirii; prin deformare, anionul și cationul se apropie, formînd o legătură mai puternică.

Conductibilitatea substanțelor cristalizate. În stare cristalizată sărurile conduc curentul mult mai rău decît topiturile; acest fenomen nu este însă general, după cum se poate vedea din tabela 69, în care se dau conductivitățile cîtorva substanțe cristalizate, în unități de conductibilitate. În timp ce electroliții tipici în stare topită au o mare conductivitate, în stare cristalizată solidă aceeași substanță are o conductivitate slabă sau nulă, deoarece forțele electrostatice interionice din rețea opun o puternică rezistență în deplasarea ionului; de aceea, azotații, clorurile și sulfații alcalini, azotatul de argint și clorura de plumb, care

Tabela 69

Conductivitatea γ a unor substanțe cristalizate

Compusul	Temperatura °C	γ mho • cm^{-1}	Temperatura °C	γ mho • cm^{-1}	Punctul de topire °C
$AgNO_3$	180	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$	209	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	209
KNO_3	210	$6 \cdot 10^{-7}$	334	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	336
$NaNO_3$	250	$5 \cdot 10^{-7}$	308	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	308
AgCl	250	$3 \cdot 10^{-4}$	450	0,11	455
β - AgBr	200	$2 \cdot 10^{-4}$	419	0,51	422
β - AgJ	145	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	—	—	145
α - AgJ	145	1,31	550	2,64	552
α - CuS	402	0,76	602	1,76	602
$PbCl_2$	160	$3 \cdot 10^{-8}$	480	$3 \cdot 10^{-3}$	498
KCl	640	$5 \cdot 10^{-6}$	—	—	778
NaCl	540	$2 \cdot 10^{-6}$	—	—	800
K_2SO_4	555	$3{,}1 \cdot 10^{-6}$	1 068	$6 \cdot 10^{-5}$	1 074
Na_2SO_4	347	$2 \cdot 10^{-6}$	869	$1 \cdot 10^{-2}$	884
MgO	870	$2 \cdot 10^{-5}$	1 500	0,27	—

în stare topită sînt electroliți tari, au o conductivitate foarte mică pînă în apropierea punctului de topire. Această stare a lor se atribuie faptului că la temperatură înaltă, datorită agitației termice care scoate ionii din starea de repaus, unii din cationi se depărtează la un anumit moment atît de mult de anion, încît apare o puternică deformare a anionului; învelișul electronic al anionului este atras spre cation, astfel că ionii vecini, fiind supuși unei atracții electrostatice mai slabe, devin mai mobili și pot migra sub acțiunea unui cîmp electric datorită acestor rărîri ale rețelei cristaline. Măsura în care această migrare poate avea loc depinde de numărul de ioni care scapă acțiunilor electrostatice, precum și de proprietățile de polarizare ale ionilor rețelei.

Prin urmare, conductivitatea unei sări cristalizate este cu atît mai slabă, cu cît forțele electrostatice care acționează între ionii rețelei cristaline sînt mai puțin compensate prin deformarea ionilor; astfel este cazul la azotatul de argint.

Pentru sărurile de argint deformarea anionilor crește în seria

$$AgNO_3 \rightarrow AgCl \rightarrow AgBr \rightarrow AgJ.$$

Caracterul heteropolar al rețelei este din ce în ce mai slab și conductivitatea în stare solidă crește. Faptul că, în aceeași serie, solubilitatea

sărurilor de argint scade în apă, este atribuit de Fajans efectelor de deformare. Compensarea forțelor rezultante dintre Ag^+ și anionii înconjurători prin efecte de deformare este considerată de Hevesy ca o degenerare a ionilor de argint. La ionul de argint forțele electrostatice de rețea pot slăbi în așa măsură, încît cristalul unei sări de argint poate conduce foarte bine curentul electric continuu, cînd este legat la o sursă de curent continuu.

Acest fenomen apare mai clar la iodura de argint α, care prezintă o conductivitate bună mult sub punctul de topire; la 552°C, $\gamma = 2{,}64$ mho; această conductivitate a sării în stare solidă este mai mare chiar decît în stare topită, deoarece la 554°C s-a găsit după Tubandt și Lorenz $\gamma = 2{,}36$ mho.

De asemenea, la clorura de aluminiu, sare rău conducătoare, conductivitatea sării topite este mai mică decît a sării cristalizate solide; mult sub temperatura de topire conductivitatea este de $5 \cdot 10^{-6}$ mho, aproximativ egală cu a unui electrolit, iar deasupra punctului de topire este de zece ori mai mică. Este posibil că acest fenomen se datorește faptului că la ruperea rețelei ionice existente în stare solidă, la punctul de topire se formează o soluție topită de molecule, datorită apariției unor forme complexe, după cum s-a arătat mai sus.

B. DESCOMPUNEREA ELECTROLITICĂ A TOPITURILOR

Descompunerea electrolitică a sărurilor topite și potențialul de electrod. În general electroliza sărurilor topite este un fenomen mai complex decît electroliza soluțiilor apoase. Calitativ, la trecerea curentului electric, sărurile topite se comportă ca și soluțiile apoase; ionii au aceeași polaritate, aceeași sarcină și valență ca și în soluțiile apoase. Cantitativ, legea lui Faraday este valabilă cînd se iau anumite precauții pentru a împiedica apariția fenomenelor secundare.

Relația generală pentru separarea unui ion în soluții apoase

$$e = \eta + e^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a \qquad (2)$$

în care e reprezintă tensiunea de polarizare și η — supratensiunea, este valabilă desigur și pentru electroliza în topituri, însă diferența constă în faptul că potențialul standard e°, care corespunde cu potențialul de electrod, și supratensiunea η, care depinde de densitatea de curent folosită, nu au încă valori bine stabilite în electroliza sărurilor topite. Singurele valori măsurabile sînt forțele electromotoare ale așa-numitelor *lanțuri de formare* de tipul

$$Pb \mid PbCl_2 \text{ topită} \mid Cl_2 \qquad (3a)$$

sau

$$Al \mid Al_2O_3 \text{ topit} \mid O_2 \text{ (Pt)} \qquad (3b)$$

din care nu se pot deduce potențialele de descărcare ale anionului și cationului.

F.e.m. a acestor lanțuri dă lucrul maxim util de formare a sării din elementele sale, în condiții de presiune și temperatură date. Deoarece toate componentele care iau parte la reacție sînt substanțe pure, f.e.m. E poate fi considerată ca f.e.m. standard a pilei. În tabela 70 se dau f.e.m. a cîtorva lanțuri de formare la presiunea de 1 At și coeficienții de temperatură α care sînt aproape în toate cazurile constanți; E va fi deci o funcție liniară de temperatură.

Tabela 70

F.e.m. a cîtorva lanțuri de formare și coeficienții de temperatură

Sarea	θ,°C	E_θ	$\alpha \cdot 10^4$	Sarea	θ,°C	E_θ	$\alpha \cdot 10^4$	Sarea	θ,°C	E_θ	$\alpha \cdot 10^4$
$AlCl_3$	500	1,997	4,57	$CdCl_2$	600	1,325	6,3	PbJ_2	600	0,54	—
Al_2O_3	1118	2,215	5,7	$CdBr_2$	580	1,045	7,4	AgCl	470	0,909	3
$ZnCl_2$	500	1,573	6,95	$PbCl_2$	500	1,273	6,25	AgBr	500	0,787	2,9
$ZnBr_2$	400	1,337	6,8	$PbBr_2$	450	1,062	6,07	AgJ	600	0,528	—

S-ar putea încerca determinarea potențialului de electrod al metalelor față de sărurile lor topite, considerînd arbitrar potențialul unui metal egal cu zero și apoi prin măsurători de f.e.m. cu ajutorul pilelor de tip Daniel

$$Me_1 \mid Me_1Cl \text{ topită} \mid Me_2Cl \text{ topită} \mid Me_2 \qquad (4)$$

să se determine succesiv potențialele celorlalte metale. Aceasta cere însă cunoașterea potențialului de difuziune Me_1Cl topită | Me_2Cl topită, care adeseori poate fi foarte mare; însă și valorile potențialului de difuziune sînt necunoscute, și deci această metodă nu poate avea aplicații practice.

De asemenea, s-a încercat să se calculeze potențialele de electrod ale metalelor față de clorurile lor topite pornind de la pilele de tip (3 a), ca de exemplu Ag | AgCl topită | Cl_2, și luînd arbitrar potențialul Ag | AgCl topită egal cu zero, de unde se poate deduce potențialul clorului. Această valoare a potențialului nu poate fi însă considerată exactă, deoarece potențialul clorului variază în funcție de clorura metalică; deoarece pînă în prezent nu avem decît foarte puține cunoștințe despre disociația topiturilor și, deci, despre activitatea ionilor clor în topituri, nesiguranța valorii potențialului clorului nu poate fi încă explicată.

Tensiunea de descompunere a sărurilor topite. Deoarece potențialele de electrod în săruri topite nu pot fi determinate cu precizie, nici potențialele de separare ale metalelor din sărurile topite nu pot fi cunoscute; în consecință, tensiunea de descompunere electrolitică nu va putea fi dedusă din valorile potențialelor de descărcare. S-a putut to-

tuşi determina experimental tensiunea de descompunere electrolitică a topiturilor prin extrapolarea curbelor tensiune-intensitate pentru $I = 0$.

În tabela 71 se dau o serie de valori ale tensiunilor de descompunere pentru cîteva cloruri, bromuri şi fluoruri; aceste valori, mai recente, variază de multe ori faţă de valorile mai vechi, în limite destul de mari. Aceasta se datoreşte reacţiilor şi fenomenelor secundare care apar în timpul electrolizei şi care trebuie evitate cu mare atenţie; de exemplu, apariţia fenomenelor de depolarizare produse prin solubilizarea metalului în topitură şi apoi prin difuziunea sa spre anod aduce o importantă pierdere de curent, care coboară tensiunea de descompunere (curentul rezidual).

În afară de aceasta, curentul rezidual influenţează curbura la punctul singular al curbelor tensiune-curent, ceea ce micşorează precizia determinării.

Dacă sarea este umedă, poate apărea un punct singular corespunzător descompunerii apei, după care tensiunea face un salt la valoarea corespunzătoare descompunerii sării.

În timpul electrolizei pot apărea şi alte fenomene secundare; astfel, la electroliza $SnCl_2$ topită, la anod nu apare Cl_2 ci $SnCl_4$, deci tensiunea de descompunere corespunde procesului

$$2\,SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Sn$$

Tabela 71

Tensiunile de descompunere ale unor halogenuri metalice

Sarea	θ, °C	E, V	Coeficientul de temperatură	Sarea	θ, °C	E, V	Coeficientul de temperatură
LiCl	800	3,17	—	$MgCl_2$	800	2,40	$0{,}712 \cdot 10^{-3}$
NaCl	840	3,06	$1{,}48 \cdot 10^{-3}$	$CaCl_2$	852	3,23	$0{,}704 \cdot 10^{-3}$
NaBr	800	2,85	$1{,}51 \cdot 10^{-3}$	$BaCl_2$	1 005	3,14	$0{,}17 \cdot 10^{-3}$
KCl	800	3,10	$1{,}51 \cdot 10^{-3}$	MgF_2	738	0,53	$4{,}04 \cdot 10^{-3}$
KBr	833	2,92	$1{,}50 \cdot 10^{-3}$	CaF_2	782	0,74	$4{,}04 \cdot 10^{-3}$
KJ	842	2,38	$1{,}51 \cdot 10^{-3}$	BaF_2	783	0,99	$4{,}04 \cdot 10^{-3}$
NaF	827	0,96	$4{,}22 \cdot 10^{-3}$	SrF_2	783	0,91	$4{,}04 \cdot 10^{-3}$
				AlF_3	855	0,32	$2{,}91 \cdot 10^{-3}$

Invers, la catod, în diferite condiţii, se poate să nu se separe metalul, ci să aibă loc o reducere la o treaptă mai joasă; de exemplu, la electroliza $CaCl_2$, descompunerea decurge după procesul $2CaCl_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2CaCl + Cl_2$.

Tensiunea de descompunere a sărurilor topite variază liniar cu creşterea temperaturii, ca şi f.e.m. a lanţurilor de formare; dacă procesul electrochimic este reversibil, tensiunea de descompunere trebuie să fie identică cu a lanţului de formare. La densităţi de curent mai ridicate apar şi aici fenomene de supratensiune, care pot fi determinate

experimental cu ajutorul unui electrod de comparație din același metal ca și electrodul, așezat în apropierea acestuia, însă fără a fi sub acțiunea curentului. Valorile supratensiunilor determinate în acest mod sînt, în general, mici; în același mod ca la soluțiile apoase, valoarea supratensiunii scade cu creșterea temperaturii. Pentru săruri avînd același cation și în condiții de lucru identice supratensiunea variază cu anionul sării.

S-a încercat să se determine, din punct de vedere calitativ, atît ordinea potențialelor de electrod în sărurile topite cît și valorile aproximative ale potențialelor de descărcare, comparînd potențialele de descărcare obținute din curba tensiune-curent față de un electrod de calomel ca electrod de comparație și folosind ca punte de legătură o capilară de sticlă umplută cu AgBr. Potențialele de difuziune nu au fost luate în considerare, necunoscîndu-se valoarea lor; totuși, valorile potențialelor obținute pot fi considerate ca arătînd cu exactitate ordinul de mărime în seria tensiunilor. În tabela 72 se dă ordinea potențialelor metalelor în soluție apoasă față de potențialele metalelor în sarea topită, conform cercetărilor mai recente; din tabelă se observă că ambele șiruri păstrează în oarecare măsură aceeași ordine a potențialelor.

Tabela 72

Ordinea potențialelor normale în soluție apoasă și în topituri

În soluție apoasă	Al	Zn	Fe	Cd	Ni	Sn	Pb	Sb	Bi	Cu	Ag	Hg
În topitură	Al	Zn	Cd	Pb	Fe	Cu	Ag	Sn	Ni	Hg	Sb	Bi

Supratensiunea și polarizarea la sărurile topite. S-a arătat că fenomenele de supratensiune și polarizare sînt în general slabe la electroliza sărurilor topite și sînt funcție directă de condițiile de lucru. Mai jos se descrie modul de determinare a tensiunii de polarizare și, respectiv, a supratensiunii.

Într-un creuzet care conține sarea topită se introduce un anod rotativ de cărbune și un catod format din același metal ca metalul care se extrage prin electroliza sării. În apropierea catodului se introduce un electrod de comparație format dintr-o sîrmă din același material cu catodul și protejat de un tub de sticlă greu fuzibilă. Cu ajutorul unui potențiometru se măsoară, în timpul electrolizei, tensiunea între cei doi electrozi din același metal, care va reprezenta tensiunea de polarizare în condițiile de lucru ale electrolizei.

În tabela 73 se arată tensiunile de polarizare ale unor săruri simple și amestecuri de săruri în stare topită, pentru diferite densități de curent și temperaturi.

Tabela 73

Tensiunea de polarizare în topituri

Temperatura °C	Sarea topită	Tensiunea de polarizare, mV				
		Densitatea de curent la catod, A/dm²				
		1	2	3	4	5
250	$AgNO_3$	0,0	0,7	1,2	1,5	1,5
670	Ag_2SO_4	0,2	0,5	1,2	1,8	2,3
475	AgCl	0,5	1,7	2,6	3,4	4,5
560	AgBr	1,2	2,0	2,2	3,0	4,2
590	AgJ	0,5	0,5	0,8	1,1	1,5
275	$AgNO_3 + NaNO_3 + KNO_3$	4,5	10,0	15,0	—	25,0
375	$AgNO_3 + NaNO_3 + KNO_3$	3,5	—	7,0	—	14,5
750	AgCl + NaCl + KCl	1,2	4,8	8,8	13,0	16,7
550	AgBr + NaBr + KBr	3,0	6,0	8,5	11,2	14,0
640	AgJ + NaJ + KJ	2,6	6,0	9,0	13,0	15,0
460	CuCl	0,3	0,4	0,5	0,7	1,0
690	CuCl + KCl	2,0	4,5	7,0	9,0	11,5
500	2 CuCl + KCl	0,0	0,2	0,3	0,6	0,8
660	$NiCl_2$ + KCl	3,5	7,0	11,0	15,0	19,5

Din tabelă rezultă următoarele:

1) Tensiunea de polarizare scade cu creşterea temperaturii, în acelaşi mod ca la electroliza soluţiilor apoase; astfel, la electroliza amestecului $AgNO_3 + NaNO_3 + KNO_3$ cu o densitate catodică de 5 A/dm², tensiunea de polarizare scade de la 25 mV, la 275°C, la 14,5 mV, la 375°C.

2) Tensiunea de polarizare a sărurilor pure este mai mică decît a amestecurilor; astfel electroliza $AgNO_3$ topit la 250°C, la o densitate de curent de 1 A/dm², are loc fără polarizare, pe cînd în condiţii apropiate electroliza amestecului $AgNO_3 + NaNO_3 + KNO_3$ dă o polarizare de 4,5 mV.

3) Pentru acelaşi cation tensiunea de polarizare este funcţie şi de anion; astfel, în condiţii apropiate de lucru, tensiunea de polarizare a $AgNO_3$ este 1,5 mV, iar a AgCl 4,5 mV.

4) Tensiunea de polarizare creşte cu densitatea de curent, în acelaşi mod ca la electroliza soluţiilor apoase; astfel, tensiunea de polarizare a amestecului $AgNO_3 + NaNO_3 + KNO_3$ la 275°C creşte progresiv de la 4,5 la 25 mV, cînd densitatea de curent creşte de la 1 la 5 A/dm².

Solubilitatea metalelor în săruri topite. Una din reacţiile secundare mai importante în electroliza topiturilor şi care poate duce la oarecare scăderi ale randamentului de curent, este trecerea în soluţie a unei părţi din metalul care s-a separat la catod. S-a considerat mult timp că trecerea metalului în sarea topită ar fi un fenomen fizic, o dizolvare a metalului care s-ar găsi în sarea topită sub formă coloidală de ceaţă metalică

sau *„pirosol"*. Cercetările ulterioare au dovedit însă că, în majoritatea cazurilor, metalele formează cu sarea topită adevărate soluții moleculare, care de cele mai multe ori duc la formarea de compuși complecși între metal și sarea topită; astfel, de exemplu, cadmiul separat la catod din $CdCl_2$ topită poate reacționa cu aceasta dînd complexul CdCl:

$$CdCl_2 + Cd = 2\,CdCl$$

În special metalele alcalino-pămîntoase dau compuși de acest fel; la electroliza $CaCl_2$ topită, calciul se dizolvă la temperaturi mai înalte formînd complexul CaCl:

$$Ca + CaCl_2 = 2\,CaCl$$

care se poate separa sub formă de cristale violete; cînd temperatura scade, CaCl se descompune în $CaCl_2$ și Ca metalic. În general, solubilitatea metalelor în sărurile lor topite este mică și variază în jurul valorii de 0,1%; solubilitatea calciului și a bariului este însă mult mai ridicată și poate atinge cîteva procente.

Solubilitatea metalelor în sărurile lor topite crește cu temperatura și poate influența randamentul de curent; pentru a obține randamente cît mai bune este necesară o cunoaștere cît mai completă a sistemului metal-sare topită și utilizarea unei temperaturi cît mai coborîte.

Efectul anodic. Acest efect este un fenomen specific al electrolizei sărurilor topite și apare în special la electroliza cu electrozi de cărbune a halogenurilor.

Efectul anodic se manifestă printr-o serie de mici descărcări electrice, cu producere de scîntei între electrod și topitură; în același timp tensiunea de electroliză se ridică, intenstitatea curentului scade, iar masa topită se depărtează de anod cu un zgomot caracteristic. Deoarece intensitatea curentului scade pînă aproape de zero, electroliza se întrerupe, practic, brusc.

Efectul anodic se explică astfel: gazele degajate la anod, care la electroliza obișnuită în soluție se îndepărtează ușor de electrod, în cazul topiturilor înconjoară electrodul cu o peliculă care împiedică contactul între anod și sarea topită. Pelicula de gaz nu este continuă, astfel că în unele locuri se menține contactul între metal și topitură; în aceste locuri apar densități mari de curent, care duc la supraîncălzirea electrolitului. În porțiunile unde gazele izolează complet anodul de electrolit se formează arcuri electrice. La o densitate mare de curent gazul acumulat la anod este în cantitate foarte mare, și dilatîndu-se îndepărtează topitura din jurul anodului întrerupînd electroliza pentru un scurt timp.

Apariția efectului anodic are loc la o anumită densitate de curent, critică, pentru fiecare substanță; astfel, pentru fluoruri densitatea critică este în jurul valorii de 0,5 A/cm^2; la bromuri și ioduri efectul anodic apare la densități de curent mai ridicate, iar la hidroxizi alcalini apariția efectului anodic are loc la densități de curent foarte mari, de ordinul a 20 A/cm^2.

Numeroase ipoteze au căutat să explice acumularea gazelor la anod și apariția efectului anodic; astfel s-a presupus că:

a) în topiturile fără oxizi gazele anodice sînt încărcate negativ și prin aceasta sînt reținute electrostatic sub formă de bule prinse în jurul anodului;

b) tensiunea superficială a sării topite, la limita de separație cu metalul, împiedică degajarea normală a gazului; tensiunea superficială este funcție la rîndul său de proprietățile electrolitului, a materialului anodic și de starea suprafeței anodului.

Efectul anodic poate fi împiedicat pentru scurt timp prin agitarea electrolitului, scuturarea anodului, întreruperea pentru scurt timp a electrolizei sau trecerea unui curent de sens contrar pentru o scurtă perioadă de timp.

O acțiune mult mai puternică și mai prelungită de împiedicare a efectului anodic se obține prin adăugarea de oxizi în sarea topită și prin coborîrea densității de curent.

În cazul adăugării de oxizi, acțiunea asupra efectului anodic se explică în mai multe moduri:

— oxigenul rezultat din descompunerea oxizilor oxidează praful de cărbune de pe anod ușurînd astfel udarea electrodului;

— în prezența oxizilor, tensiunea superficială scade și în felul acesta se îmbunătățește udarea suprafeței anodului;

— cantități mici de oxizi încarcă bulele gazoase cu o sarcină pozitivă și în felul acesta nu mai pot adera electrostatic la anod.

În cazul micșorării densității de curent, acțiunea asupra efectului anodic se explică în modul următor:

S-a constatat că aderența bulelor de gaze la suprafața anodului este cu atît mai puternică, cu cît potențialul este mai pozitiv; cum un potențial mai puțin pozitiv cere o densitate de curent mai mică, rezultă că formarea peliculei în jurul anodului va fi împiedicată sau întîrziată.

Creșterea viscozității sării topite favorizează apariția efectului anodic în mod deosebit.

Randamentul de curent la electroliza sărurilor topite. Numărul factorilor care influențează randamentul de curent la electroliza sărurilor topite este mult mai mare decît la electroliza soluțiilor, deoarece temperatura ridicată la care se lucrează poate crea foarte ușor condiții defavorabile unui randament bun; din aceste cauze, foarte rar și cu multe precauții se ating randamente teoretice conform legii lui Faraday.

Factorii cei mai importanți care influențează randamentul sînt: distanța dintre electrozi, temperatura, densitatea de curent, compoziția electrolitului, prezența unor anumiți ioni străini, separarea spațiilor anodice și catodice, umiditatea etc. Mai jos se arată influența acestor factori, în cazul special al electrolizei clorurii de plumb topite.

1. *Distanța între electrozi.* Randamentul de curent crește cu distanța dintre electrozi pînă la o anumită limită. Acest fapt se explică în modul următor: metalul care se descarcă la catod sub formă de particule foarte fine difuzează spre anod unde reacționează cu gazele anodice, refăcînd

sarea. Cu cît distanța este mai mare, cu atît acest proces va fi mai slab. O distanță prea mare între electrozi duce însă la o tensiune ridicată, ceea ce face să scadă randamentul de energie.

De obicei se caută o distanță medie între electrozi, iar difuziunea este împiedicată prin alte mijloace ca, de exemplu, utilizarea diafragmelor din sită metalică.

Prima relație între randamentul de curent și distanța dintre electrozi a fost dată în 1936 de G. A. Abramov, sub forma

$$\eta_c = K^{\frac{1}{D_i l}} \tag{5}$$

în care l este distanța între electrozi, D_i — densitatea medie de curent și K — o constantă empirică, a cărei valoare după G. A. Abramov și L. N. Lojkin (1940) este

$$K = \left[\frac{\theta_2 - \theta}{\theta_2 - \theta_1}\right]^n \tag{6}$$

unde θ_2 este temperatura de fierbere; θ_1 — temperatura de topire; θ — temperatura de lucru și n — o constantă empirică.

Relația a fost verificată cu rezultate bune.

2. *Temperatura.* Ridicarea temperaturii favorizează fenomenul de difuziune a ceței metalice din jurul catodului, mărește intensitatea curenților de convecție, care sînt cu atît mai puternici cu cît temperatura este mai ridicată, și mărește cantitatea de metal care se dizolvă în sarea topită. La punctul de fierbere al clorurii de plumb (956°C) au loc în masa topită adevărate vîrtejuri, care împiedică complet acumularea metalului care se descarcă la catod și randamentul scade la zero.

O creștere prea mare a temperaturii poate duce la o intensificare a evaporării metalului la suprafața sării topite sau la arderea metalului cu oxigenul din aer. Toate aceste fenomene fac ca randamentul de curent să scadă în general cu temperatura.

Pentru a se evita temperaturi de lucru prea ridicate, mai ales cînd metalele se pot evapora sau arde, la electroliză, în loc de săruri pure se folosesc amestecuri de două sau mai multe săruri pure (fondanți); în acest mod temperatura poate fi coborîtă mult, deoarece punctul de solidificare al unui amestec este întotdeauna mai coborît decît al sării celei mai greu fuzibile și cîteodată este mai coborît chiar decît punctul de topire al sării celei mai ușor fuzibile. Electroliza se poate deci efectua la o temperatură mai joasă. Un alt avantaj al folosirii fondanților constă în faptul că soluția topită de fondant nu se epuizează prin electroliză și permite o extragere mai ușoară și cu randament mai mare a metalului.

Concentrația și natura fondantului trebuie astfel alese, încît să nu apară reacții secundare ca, de exemplu, descărcarea simultană a doi cationi metalici.

3. *Densitatea de curent.* Randamentul de curent crește totdeauna cu intensitatea, ceea ce se poate explica prin faptul că la densități mari de curent cantitatea de metal care se descarcă într-un interval anumit de timp este mult mai mare decît pentru densități mici. Prin urmare, pierderile datorite dizolvării și difuziunii, care rămîn constante, vor fi comparativ mai mici și astfel randamentul va crește; pentru densități de curent foarte mici randamentul este zero, deoarece întreaga cantitate de metal care se descarcă la catod trece în soluția topită.

Lorenz (1906) a indicat următoarea relație pentru legătura dintre densitatea de curent și randamentul de curent:

$$\eta_c = 100 - \frac{K}{I^n}, \tag{7}$$

în care I este intensitatea curentului pe unitatea de suprafață (densitatea de curent), iar K și n — constante.

Drossbach (1928) a formulat o relație mai generală pe baza următorului raționament:

Dacă I este intensitatea curentului și G cantitatea de metal separat de 1 Ah, atunci cantitatea de metal separată în unitatea de timp este IG. Tot în unitatea de timp trece în soluție o cantitate de metal G_1 și, prin urmare, în realitate, cantitatea de metal separată este $IG - G_1$.

Randamentul de curent va fi

$$\eta_c = \frac{IG - G_1}{IG} = 1 - \frac{G_1}{IG}. \tag{8}$$

Conform relației lui Reynolds, viteza unui fluid într-un vas de reacție este

$$v = K\sqrt{r},$$

în care r este raza vasului și K o constantă. La separarea electrolitică a gazelor se observă că randamentul de curent crește o dată cu diametrul vasului; cum prin mărirea densității de curent randamentul crește de asemenea, se poate scrie

$$v = K\sqrt{D_i}.$$

Această viteză, în regim staționar (temperatura și distanța dintre electrozi constante), este proporțională cu viteza de transport a ceței metalice; deci

$$G_1 = K\sqrt{D_i}.$$

Dacă se consideră că intensitatea I este aplicată pe unitatea de suprafață și că 1 Ah separă o cantitate de metal egală cu unitatea, atunci

$$IG = I \times 1 = D_i.$$

Înlocuind în relația (8) valorile deduse, se obține formula randamentului de curent în funcție de densitatea de curent:

$$\eta_c = 1 - \frac{K\sqrt{D_i}}{D_i} = 1 - K\,D_i^{-1/2}. \qquad (9)$$

Se mai poate utiliza, de asemenea, și relația lui Abramov (5), menționată mai sus, în care intervine și distanța dintre electrozi.

În tabela 74 se dă variația randamentului de curent la electroliza clorurii de cadmiu topite, în funcție de densitatea de curent și de distanța dintre electrozi, după cercetările lui G. A. Abramov și A. Kostikov; valorile „calculat" au fost determinate cu relația (5), iar valorile „observat" sînt experimentale.

Tabela 74

Randamentul de curent la electroliza clorurii de cadmiu topite, la 600° C

Densitatea de curent A/cm²	Randamentul de curent, %			
	$l = 1{,}5$ cm		$l = 3{,}0$ cm	
	Observat	Calculat	Observat	Calculat
0,30	—	—	36,6	34,1
0,50	25,7	27,7	50,7	52,5
0,75	49,0	42,3	67,0	65,1
1,00	52,5	52,5	72,0	72,4
1,50	57,1	65,1	75,0	80,5

Din tabelă se vede că randamentul crește cu densitatea de curent și în același timp și cu distanța între electrozi; relația lui Abramov se verifică cu o aproximație suficientă pentru măsurători industriale.

4. *Compoziția electrolitului topit.* Dacă fondantul care se adaugă sării întrebuințate la electroliză este bine ales, randamentul de curent crește; astfel, dacă la clorura de plumb topită se adaugă drept fondant clorură de potasiu pură randamentul de curent crește cu atît mai mult cu cît conținutul în clorură de potasiu este mai ridicat, deoarece plumbul nu se dizolvă practic în clorură de potasiu, ceea ce micșorează cantitatea de plumb care trece în soluție. În consecință, randamentul în plumb va crește.

Din contra, prezența sărurilor de fier aduce o scădere puternică a randamentului de curent, chiar pentru un conținut mai mic în sare de fier.

Reducerea randamentului se atribuie fenomenelor de oxido-reducere care au loc în sarea topită: $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + \varepsilon$, și care consumă o mare parte din curent.

5. *Separarea spațiilor anodice și catodice.* Una din principalele cauze ale scăderii randamentului este difuziunea metalului spre anod, unde prin combinarea cu produșii anodici reface electrolitul. Prin mărirea distanței între electrozi acest proces se reduce, așa cum s-a arătat mai sus; o distanță prea mare între electrozi ridică însă tensiunea de electroliză. De aceea, în multe cazuri se separă anodul de catod prin

diafragme metalice, ceea ce face ca randamentul de curent să crească uneori chiar aproape de valoarea teoretică.

Astfel, la electroliza clorurii de plumb cu anod protejat randamentul de curent este 97,95%, iar cu catod protejat este 99,46%.

6. *Umiditatea.* Prezența apei în sarea de electroliză poate aduce o scădere a randamentului, deoarece o parte din curent se consumă la descompunerea apei în oxigen și hidrogen. Cum multe săruri reține apa pînă la temperaturi destul de ridicate, acest proces este des întîlnit la electroliza sărurilor topite.

CAPITOLUL XIX

ELECTROLIZA ÎN CURENT ALTERNATIV

Primele încercări de electroliză în curent alternativ au început în anul 1838, cu mult înainte de a se cunoaște sursele actuale pentru producerea curentului alternativ. Aparatura folosită, diferită de la cercetător la cercetător, nu dădea rezultate reproductibile concludente, deoarece caracteristicile aparatelor folosite erau foarte variate. Cercetările efectuate în această perioadă, de multe ori cu rezultate contradictorii, s-au limitat la studiul coulombmetrelor de cupru și de gaz; s-au observat abateri reale sau aparente de la legile cantitative ale electrolizei. Rezultate concludente și reproductibile s-au obținut mult mai tîrziu, prin folosirea surselor moderne de curent alternativ de tensiune joasă.

În electroliză se folosește fie *curentul alternativ simetric* fie *curentul alternativ asimetric.*

Curentul alternativ simetric nu poate da fenomene durabile de electroliză decît în cazul cînd reacțiile la electrozi sînt ireversibile, deoarece numai în acest caz descompunerea obținută în timpul unei semiperioade (de exemplu prin impuls catodic) nu este distrusă în semiperioada următoare (de impuls anodic); acest proces limitează deci în mare măsură utilizarea curentului alternativ simetric.

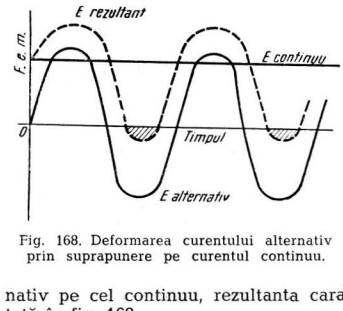


Fig. 168. Deformarea curentului alternativ prin suprapunere pe curentul continuu.

Rezultate mult mai interesante s-au obținut prin utilizarea curentului alternativ asimetric, format prin suprapunerea unui curent alternativ pe curentul continuu care conduce electroliza; curentul alternativ asimetric astfel obținut mai este numit și *curent ondulat.*

Forța electromotoare maximă a curentului alternativ suprapus este puțin mai mare decît forța electromotoare a curentului continuu; prin suprapunerea curentului alternativ pe cel continuu, rezultanta caracteristică a f.e.m. ia forma arătată în fig. 168.

Forța electromotoare E_R și intensitatea curentului rezultant I_R vor fi

$$E_R = \sqrt{E_a^2 + E_c^2} \text{ și } I_R = \sqrt{I_a^2 + I_c^2} \qquad (1)$$

în care E_a, E_c, I_a și I_c sînt respectiv f.e.m. ale curentului alternativ și continuu, și intensitățile curentului alternativ și continuu.

La intervale regulate, rezultanta forței electromotoare, după cum se vede din figură (porțiunile haşurate), schimbă semnul, deci și curentul capătă direcția inversă, iar anodul devine pentru un timp catod, și invers.

Bineînțeles, procesul de electroliză se desfășoară numai sub acțiunea curentului continuu.

Direcția curentului ondulat se schimbă la intervale de timp mici, cînd amplitudinea curentului alternativ este suficient de mare; se obișnuește să se numească porțiunea curentului care are aceeași direcție cu curentul continuu *undă continuă*, iar cealaltă porțiune, *undă contrară* sau *undă negativă*. Aceste transformări pot fi produse la ambii electrozi sau numai la un singur electrod, după cum suprapunerea curentului alternativ se face pe ambii electrozi sau numai pe un singur electrod.

Primele încercări de electroliză în curent ondulat au apărut în 1903; cercetările s-au extins mai tîrziu în toate domeniile electrochimiei, datorită modificărilor importante pe care acest curent le produce în fenomenele de electrod.

Efectele curentului alternativ, concretizate din cercetările experimentale, pot fi rezumate astfel:

— Reacțiile datorite curentului alternativ sînt cu atît mai pronunțate, cu cît densitatea de curent la electrozi este mai mare și frecvența mai mică.

— Electrozii sînt foarte repede atacați.

— Curentul alternativ joacă rolul unui depolarizant, iar curentul ondulat, al unui depolarizant utilizat în mare exces; cînd are amplitudinea suficient de mare, acțiunea sa se manifestă printr-o coborîre a supratensiunii, prin modificări în curbele de polarizare, printr-o scădere mai mult sau mai puțin importantă a pasivității anodice și prin schimbări în fenomenele catodice.

Mecanismul electrolizei în curent alternativ nesimetric. N. A. Izgarîșev și colaboratorii săi, studiind depunerile catodice în curent alternativ nesimetric (ondulat), au arătat că acțiunea simultană a curentului alternativ schimbă în esență mersul proceselor de electrod; efectele se manifestă printr-o încetinire a separării catodice a metalului, prin încetinirea formării bulelor de hidrogen și printr-o stare favorabilă formării atomilor de hidrogen, ca urmare a depolarizării acestui proces prin oxidarea hidrogenului cu oxigenul produs de jumătatea pozitivă a curentului alternativ. Se poate presupune că fenomene asemănătoare, dar în sens contrar, se produc și la anod.

Pentru o generalizare a procesului de electroliză în curent ondulat, Halla a arătat că nu este necesar să se examineze influența fiecărui factor separat, ci este suficient să se studieze fenomenele acțiunii curentului ondulat, luînd ca bază de studiu caracteristica unui electrod în curent continuu, adică curba de polarizare (fig. 169).

Caracteristica unui electrod ideal nepolarizat, în curent continuu, este dată printr-o paralelă la axa intensităților. Din cauza fenomenelor

de difuziune și polarizare, această formă nu se realizează niciodată și curba ia forma bilogaritmică, central simetrică, față de e°, potențialul de descărcare; deci capacitatea de polarizare de/dI este funcție de I. La densități de curent foarte mari, influența fenomenelor de difuziune este secundară și curba se apropie în acest caz de o asimptotă paralelă cu axa intensităților. În cazul cel mai general, cînd apare o polarizare chimică, centrosimetria curbei față de e° dispare.

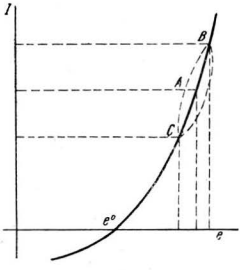


Fig. 169. Influența curentului alternativ asupra curbei caracteristice tensiune-curent.

Un curent alternativ pur sinusoidal, suprapus, provoacă o declanșare asimetrică a potențialului, cînd se lucrează pe partea curbată a caracteristicii, ceea ce prelungește valoarea temporară medie a potențialului; acesta este și scopul aplicării curentului alternativ. Caracteristica curentului continuu își păstrează și aici valabilitatea, însă sub acțiunea curentului alternativ potențialului unui punct A variază între pozițiile extreme B și C, datorită celor două alternanțe. Spre deosebire de curentul alternativ simetric, în curentul ondulat va apare o asimetrie între alternanța anodică și cea catodică.

Pentru a se folosi curentul alternativ suprapus, în condiții optime, este necesar să se cunoască exact caracteristica curentului continuu utilizat și să se dea amplitudinii curentului alternativ o valoare, astfel încît să fie în raport favorabil cu curbura caracteristicii în domeniul de lucru ales.

În afară de aceasta, frecvența curentului alternativ trebuie să fie atît de slabă, încît poziția potențialului să poată urma variațiile densității de curent. Aceste observații teoretice au putut fi confirmate experimental.

Influența intensității curentului asupra electrolizei în curent alternativ. Teoretic și experimental s-a dovedit că, la electroliza în curent ondulat, fenomenele de electrod nu depind de valoarea absolută a curentului alternativ, ci de raportul intensității I_a/I_c.

Dacă I_a reprezintă intensitatea curentului alternativ și I_c intensitatea curentului continuu, atunci intensitatea I_1 a undei continue și I_2 a undei contrare vor putea fi exprimate prin relațiile:

$$I_1 = I_c + I_a \sin \omega \cdot t \qquad (2)$$

$$I_2 = I_c - I_a \sin \omega \cdot t \qquad (3)$$

în care ω este frecvența și t — timpul, admițînd curentul alternativ pur sinusoidal.

1) Dacă suprapunerea curentului alternativ se face numai pe un singur electrod al celulei de electroliză, o schimbare de pol la electrod și deci o depolarizare posibilă datorită suprapunerii curentului alternativ pe cel continuu poate apărea cînd este îndeplinită condiția

$$\overline{I_a} > \sqrt{3/8} \cdot I_c \text{ sau } I_a > 0{,}61\, I_c \qquad (4)$$

Această relație este valabilă numai dacă cei doi electrozi sînt legați între ei simetric, pe de o parte cu sursa de curent continuu, și pe de altă parte, cu mijlocul secundarului (schema din fig. 173); se obține astfel o simetrie completă a rezistenței și a tensiunii, iar fiecare electrod va primi exact jumătate din intensitatea curentului.

2) În cazul cînd suprapunerea se face pe ambii electrozi ai celulei de electroliză, o schimbare de pol va surveni la cei doi electrozi în același montaj, numai cînd între cele două intensități va exista relația:

$$I_a > \sqrt{3/2} \cdot I_c\,. \qquad (5)$$

Prin urmare, efectul depolarizant cere un minim al intensității curentului alternativ, care este funcție și de modul de suprapunere a celor doi curenți. Cele două relații indică în același timp și *„minimul de eficacitate"* al curentului ondulat.

Influența curentului asupra polarizării și asupra supratensiunii. Acțiunea depolarizantă a curentului alternativ și în special a celui ondulat aduce aproape întotdeauna variații importante de potențial.

În celulele reversibile, acțiunea curentului ondulat este în general foarte slabă; în celulele în care au loc procese ireversibile se observă o diminuare a f.e.m. de polarizare, care poate să ajungă pînă la 1 V; scăderi de potențial între 0,5 — 0,8 V se întîlnesc frecvent la electrolizele în curent alternativ. În special descărcarea hidrogenului, care în mod obișnuit este însoțită de o supratensiune ridicată, poate da o importantă depolarizare la electroliza în curent ondulat.

Depolarizarea depinde și de alți factori, dintre care mai jos se menționează cei mai importanți.

Natura metalului care formează electrodul are o influență deosebită; astfel, supratensiunea anodică la descărcarea oxigenului este puternic influențată cînd se folosesc anozi de plumb, platină, fier sau argint, în timp ce cu anozi de nichel sau de zinc influența curentului este foarte slabă. La descărcarea catodică a hidrogenului se observă, de asemenea, comportări diferite, în funcție de natura metalului; astfel, electrozii de cupru nu par a fi influențați, în timp ce electrozii de wolfram, aur, argint, tantal, mercur, cadmiu și staniu produc sub acțiunea curentului coborîri de supratensiune, iar la electrozii de nichel, platină și molibden se observă chiar subtensiuni.

Într-o oarecare măsură, tensiunea curentului alternativ influențează mersul procesului în curent ondulat. Izgarîșev și Berkman, studiind depunerea nichelului în curent ondulat, au stabilit că influența asupra curbei de polarizare a nichelului este funcție de tensiunea curentului; astfel, folosind un curent alternativ de 50 Hz stabilește că la o

tensiune de 5 V se obţine o creştere a polarizării; la 10 V polarizarea scade, pentru ca la 20 V să se observe o scădere deosebit de puternică a polarizării. După cum se vede în fig. 170, curbele de polarizare sînt puternic deformate (curba *1* corespunde tensiunii de 5 V, curba 2 tensiunii de 10 V, curba 3 tensiunii de 20 V, iar curba *4* este curba de polarizare în curent continuu).

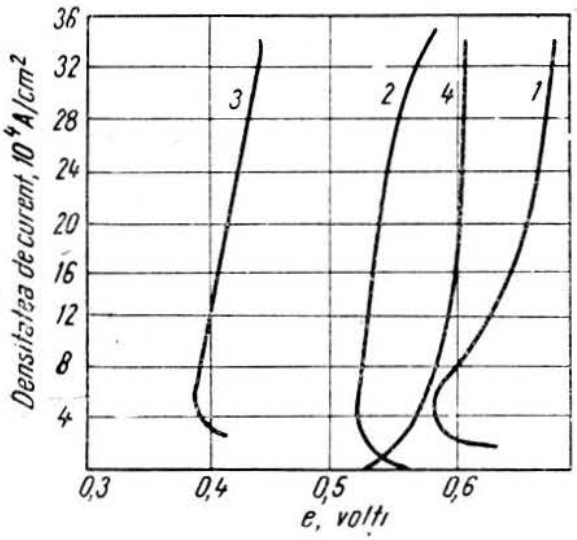


Fig. 170. Modificarea curbelor de polarizare prin suprapunerea curentului alternativ la depunerea nichelului.

Un factor deosebit de important este frecvenţa curentului alternativ. În general, rezultatele cele mai bune se obţin cu curenţii de joasă frecvenţă, în timp ce la curenţii de frecvenţă foarte înaltă acţiunea depolarizantă scade pînă la zero; această comportare este comună atît curentului alternativ simetric, cît şi celui ondulat. Exemple numeroase verifică acest mod de comportare; astfel la electroliza sulfatului de cupru cu electrozi de cupru, la frecvenţe mici se obţine un efect aproape cantitativ, iar cu curent de înaltă frecvenţă, un efect aproape nul.

La depunerea catodică a zincului se observă o puternică depolarizare dacă se foloseşte un curent de 60 Hz, în timp ce la 12 000 Hz efectul este aproape nul. Dizolvarea anodică a plumbului este mai puternică la 20 Hz decît la 100 Hz. De asemenea, în multe reacţii de oxidare se observă că frecvenţele joase dau rezultate mult mai bune şi un randament de curent mult mai ridicat.

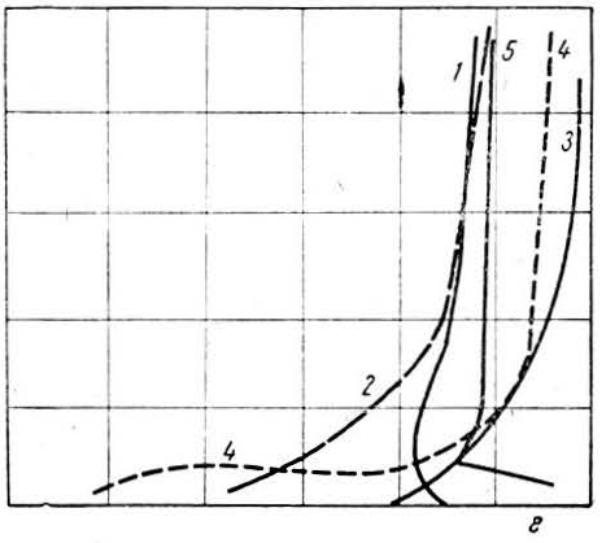


Fig. 171. Deformarea curbelor de porarizare în funcţie de frecvenţa curentului alternativ.

Influenţa frecvenţei este în concordanţă cu deducerile teoretice privitoare la influenţa curentului alternativ cu o amplitudine suficientă, asupra curbei de polarizare; la o frecvenţă mai mică potenţialul electrodului poate urma variaţiile densităţii de curent.

Randamentele cele mai bune se obţin cu curenţii alternativi avînd o frecvenţă între 10 şi 80 Hz; prin urmare, curentul alternativ de 50 Hz poate fi considerat ca cel mai potrivit pentru electroliza în curent ondulat.

În fig. 171 se arată comparativ curbele de polarizare obținute la frecvențe diferite ale curentului alternativ, la depunerea catodică a nichelului, după Izgarișev; se observă că la 150 Hz (curba *4*) curbele de polarizare își iau forma obișnuită, deși polarizarea este mai mică în comparație cu polarizarea obținută numai în curent continuu. (Curba *1* corespunde la un curent de 10 V și 50 Hz; curba *2* corespunde la un curent de 10 V și 150 Hz; curba *3*, la un curent de 5 V și 50 Hz; curba *4*, la un curent de 5 V și 150 Hz, iar curba *5* reprezintă curba de polarizare în curent continuu).

Influența curentului asupra pasivității. Sub acțiunea curentului ondulat și chiar alternativ simetric pasivitatea metalelor dispare total sau parțial; dispariția pasivității metalelor se datorește desigur dispariției totale sau parțiale a filmului pasivizant, prin acțiunea depolarizantă a impulsului catodic al curentului alternativ și prin trecerea ulterioară în soluție a metalului.

După unii autori pasivitatea anodică poate fi atribuită și mersului lent cu care se formează ionii, incluzînd toate fazele care întîrzie trecerea metalului în soluție sub formă de ion hidratat; deci, în acest caz acțiunea curentului alternativ s-ar manifesta prin accelerarea uneia sau mai multor faze privind dizolvarea anodică.

Metalele nobile ca, de exemplu, platina, practic inatacabile la electroliza în curent continuu, sînt atacate de curentul alternativ; astfel, la electroliza unei soluții de acid sulfuric cu electrozi de platină, folosind un curent alternativ simetric sau ondulat, la ambii electrozi se formează negru de platină, care, sau rămîne pe electrod, sau se depune la fundul celulei de electroliză.

Plumbul, care în mediu de acid sulfuric este considerat ca anod insolubil din cauza stratului de peroxid care se formează la suprafață, este atacat puternic atît în curentul alternativ simetric, cît și ondulat, și se transformă cu mare ușurință în sulfat de plumb.

Fierul, pasiv în acid azotic, poate fi activat prin impulsurile catodice; pentru activarea sa prin impulsuri scurte este însă necesară o anumită cantitate de curent, care este independentă de durata curentului. Pentru o peliculă monomoleculară, cantitatea de curent necesară este de ordinul a 10^{-4} C.

Fierul și nichelul folosiți ca anozi în mediu alcalin se dizolvă totuși mai greu, deoarece rămîn parțial pasivi în curent alternativ; la densități de curent mari solubilitatea lor atinge un maxim.

Grafitul este și el distrus și pulverizat cu mare ușurință, după unii cercetători chiar la densități mici de curent.

Activarea în curent alternativ este și ea funcție de o serie de factori, printre care se menționează următorii:

a) Frecvența curentului alternativ. Depasivizarea este cu atît mai puternică, cu cît frecvența este mai joasă. Astfel, între 100 și 550 Hz viteza de dizolvare a cuprului, staniului, cadmiului și fierului este puțin influențată de frecvența curentului alternativ. Cu cît frecvența este însă mai mare, viteza de dizolvare este mai mică; astfel, se pare că platina nu mai este atacată la frecvențe care depășesc 40 000 Hz.

b) Natura și concentrația electrolitului pot influența, de asemenea, profund pasivitatea anodică; acțiunea acestor factori este legată de natura metalului.

c) Natura suprafeței electrodului este un alt factor pus în evidență de numeroși cercetători; același metal poate prezenta diferite grade de pasivitate, în funcție de modul cum a fost tratată suprafața sa. Cuprul încălzit la temperaturi înalte se comportă ca un metal nobil cu pasivitate ridicată, în timp ce pasivitatea sa în condiții normale este slabă; această pasivitate aparentă dispare cu timpul. Zincul cristalizat se dizolvă bine la anod; zincul, a cărui suprafață a fost lustruită cu pulbere abrazivă, se dizolvă mai puțin bine, iar zincul amalgamat este atacat mult mai greu. Cuprul se dizolvă cu atît mai ușor la anod, cu cît suprafața sa este mai rugoasă.

Atacarea electrozilor în curent alternativ simetric sau ondulat ridică o problemă practică foarte importantă la electroliza în curent alternativ, și anume găsirea unui anod cît mai rezistent pentru a evita dizolvarea și apariția concomitentă a unei reacții secundare.

Elemente galvanice cu curent alternativ. O problemă interesantă care a preocupat pe unii cercetători este fenomenul invers electrolizei în curent alternativ, și anume producerea unui curent alternativ prin reacții chimice. Apariția curentului alternativ în acest tip de pile se datorește fenomenelor de pasivitate periodică care apar la cei doi electrozi la un anumit interval de timp. Datorită acestui fapt, sensul curentului se schimbă la un interval de timp care este funcție de natura electrozilor, de concentrația electrolitului și de condițiile de lucru.

K i s t i a k o v s k i, utilizînd fenomenele de pasivitate periodică ce apar la dizolvarea fierului, a construit o pilă de curent alternativ formată din lanțul

$$Fe \mid H_2SO_4 \text{ saturat cu } K_2CrO_4 \mid Fe$$

al cărei mecanism de funcționare constă în stările periodice de pasivizare și depasivizare ale fierului, mult mai puternice și mai regulate decît cele ale cromului, studiate de O s t w a l d. Acest element galvanic produce un curent alternativ simetric cu o tensiune de 0,4 V și o intensitate de 0,15 A, la o suprafață a electrozilor de 28 cm^2; intensitatea curentului produs este funcție de dimensiunea electrozilor.

H e d g e s și M y e r s au studiat diverse cupluri de electrozi și, în special, cuplurile magneziu-platină și magneziu-nichel în clorură de amoniu; aceste pile dau un curent alternativ datorită stratului de oxid care se formează și se reduce periodic prin acțiunea hidrogenului degajat prin dizolvarea metalului.

O altă pilă de curent alternativ este formată din lanțul

Cu laminat | 25 ml HNO_3 ($d = 1{,}42$), 10 ml HCl ($d = 1{,}16$), 70 ml H_2O | Cu laminat.

Această pilă dă un curent alternativ cu o perioadă pe minut și o tensiune de 0,14 V; frecvența depinde de concentrația acidului azotic.

Aparatura la electroliza în curent alternativ. Dispozitivul de electroliză în curent alternativ simetric nu diferă de cel în curent continuu decît prin sursa de curent și prin utilizarea unor aparate de măsurat

adaptabile curentului alternativ. Pentru a reduce tensiunea la o valoare mai scăzută se trece de obicei curentul de la rețeaua de 110 V printr-un transformator cu caracteristici apropiate condițiilor normale de electroliză (tensiunea: 10 — 15 V). Cînd încercările se fac la frecvențe diferite de 50 Hz se folosesc schimbători de frecvență.

Electroliza în curent ondulat cere însă folosirea simultană a unei surse de curent alternativ peste sursa de curent continuu. Numeroasele forme de montaj propuse se pot împărți în două grupe: 1) suprapunerea curentului alternativ pe un singur electrod, montaj care cere introducerea unui electrod suplimentar; 2) suprapunerea curentului alternativ pe ambii electrozi.

1. *Suprapunerea pe un singur electrod.* Acest montaj se folosește în general în cazul cînd se urmărește un singur proces de electrod (anodic sau catodic), lăsînd celălalt proces de electrod să continue normal nu-

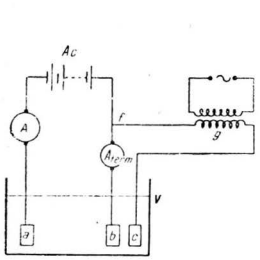


Fig. 172. Dispozitiv de electroliză clasic, cu suprapunerea curentului alternativ pe un singur electrod.

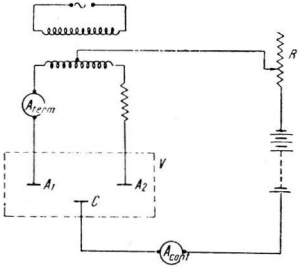


Fig. 173. Dispozitiv de electroliză modern cu suprapunerea curentului alternativ pe un singur electrod.

mai în curent continuu. În acest caz este necesar un al treilea electrod auxiliar, pe care se suprapune curentul alternativ. Montajul cel mai simplu în acest caz este reprezentat în fig. 172. În celula de electroliză V se află cei doi electrozi a și b legați la o sursă de curent continuu Ac; curentul continuu circulă atît prin circuitul celor doi electrozi a și b, cît și prin circuitul electrodului auxiliar c. Curentul alternativ trimis de transformator parcurge numai circuitul $gfbc$. Curentul continuu este măsurat de ampermetrul A, iar curentul alternativ este indicat de ampermetrul termic A_{term} [1]). Electrodul auxiliar c este de mărime și construcție identică cu electrodul b.

Un dispozitiv mai complet este reprezentat în fig. 173. Cei doi anozi identici A_1 și A_2 pe care se suprapune curentul alternativ, sînt

[1]) Ampermetrul termic indică de fapt suma intensităților curentului alternativ și continuu.

astfel legați încît fiecare să primească de la secundarul transformatorului exact jumătate din intensitatea curentului. Polul pozitiv al sursei de curent continuu este legat la mijlocul secundarului transformatorului de curent alternativ, astfel încît curentul continuu care trece prin anozi să se împartă și el simetric între cei doi electrozi. Celălalt pol al sursei de curent continuu este legat cu catodul *C*, avînd în serie un ampermetru A_{cont} pentru curent continuu și un reostat *R*. Transformatorul de curent alternativ este alimentat de la rețea prin intermediul unei rezistențe variabile, cu ajutorul căreia se poate regla intensitatea și tensiunea sursei de curent alternativ. Un ampermetru termic A_{term} servește pentru determinarea intensității totale a curentului care trece prin circuit (alternativ și continuu).

În acest montaj dozarea curentului este verificată perfect de relația indicată mai sus $I_a > 0{,}61\ I_c$.

2. *Suprapunerea pe doi electrozi.* Schema cea mai simplă pentru acest tip de montaj este reprezentată în fig. 174, în care cele două surse de curent au circuite separate și suprapunerea pe cei doi electrozi *A* și *C* se face direct în celula de electroliză *V*; ampermetrul A_{alt} măsoară intensitatea curentului alternativ, iar ampermetrul A_{cont}, intensitatea curentului continuu.

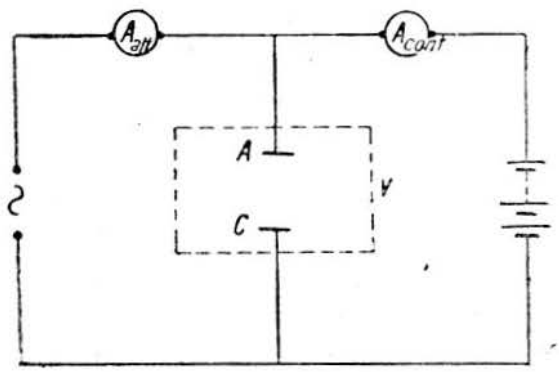


Fig. 174. Schema suprapunerii curentului alternativ pe ambii electrozi, după N. A. Izgarîșev.

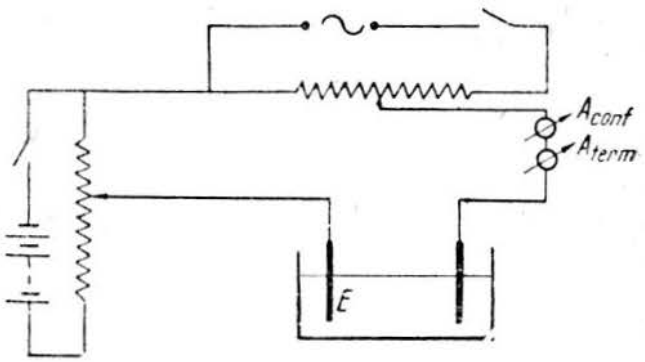


Fig. 175. Dispozitiv de electroliză cu suprapunerea curentului alternativ pe ambii electrozi, pentru curenți de amplitudine mică.

Pe baza acestui sistem clasic s-au construit numeroase variante, în funcție de condițiile de lucru și de scopul urmărit. Astfel, Izgarîșev și Kudriavțev utilizează un dispozitiv asemănător pentru studiul fenomenelor de electrod; suprapunerea celor doi curenți se face direct în celulă, utilizînd în acest scop două circuite deosebite.

În sfîrșit, în fig. 175 se vede un alt montaj simplu, indicat de Glasstone, pentru electroliza în curent alternativ asimetric, de amplitudine mică. A_{cont} este un ampermetru cu cadru pentru curent continuu, iar A_{term} este un ampermetru termic. *E* reprezintă electrodul studiat.

Electroliza în curent ondulat și-a găsit pînă în prezent o serie de aplicații importante la rafinarea electrolitică a metalelor (aurul) și la unele sinteze electrochimice anorganice (fabricarea ozonului, a apei oxigenate, a permanganatului de potasiu etc.).

BIBLIOGRAFIE

Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. П. Гупала, А. А. Костиков, Л. Н. Ложкин, **Теоретические основы электрометаллургии алюминия**, Москва, Металлургиздат, 1953.

Г. А. Абрамов, Л. Н. Ложкин, **Труды Ленинградского Политехнического Института.** No. 4, 1940.

Академия Наук СССР, Труды совещания по электрохимии, Москва, 1953.

Г. В. Акимов, **Теория и методы исследования коррозии металов**, Москва. 1945.

I. Atanasiu, Curs de electrochimie, Ed. 3, Bucureşti, Edit. Politehnicii, 1954.

I. Atanasiu şi L. Blum, Electroliza în curent alternativ, Buletinul de studii şi cercetări tehnologice, Nr. 1, Bucureşti, 1949.

N. Bjerrum, Teoria acţiunilor interionice, K. Danske Vidensk, Selskab, [7], 9, 1, 1926.

P. Bogdan, Introducere în electrochimie, Bucureşti, Ed. Casa Şcoalelor, 1928.

C. F. Böttcher, Theory of electric polarisation, London, 1952.

W. Böttger, Physikalische Methoden der analitischen Chimie, 1953.

B. Breyer, F. Gutman, Dynamic capacitance in electrode reactions in alternatig fields, Australian J. Sci. 8, 163—65, idem 21—22, 1945.

Bunsen Congres, Ionenhidratations, Z. Elektrochem, **39**, 489, 1953.

J. J. Butler, Electrocapillarity; the chemistry and physics of electrodes and other charged surfaces, London, 1940.

G. Charlot, D. Bezier, Les methodes modernes de la chimie analitique, Ed. Masson, Paris, 1949.

H. Creighton and *W. Koehler,* Principles and application of Electrochemistry, in two volumes, J. Wiley et sons, suc. New-York, 1954.

W. C. Davies, The conductivity of solutions, London, 1950.

P. Debye, Teoria interacţiunilor ionice, Physik, Z., 25, 97, 1924; Z. physik. Chem. **130**, 56, 1927; Z. Electrochem. **39**, 478, 1933.

P. Debye, Teoria conductibilităţii, Sommerfeld-Festschrift, 1928.

P. Debye, E. Hückel, Physik. Z., **24**, 1923.

P. Debye, H. Falkenhagen, Physik. Z., **29**, 1928.

F. Dingemans, Electrochimie, 4 ed. Amsterdam, 1955.

R. Drossbach, Elektrochemie des geschmolzener Salze, I. Springer, Wien, 1939.

A. V. Dumanski, Coloizii (traducere din limba rusă), Editura de Stat, 1949.

Erdey-Grúz Tibor şi *Schay Géza,* Chimie fizică teoretică, trad. din limba maghiară, Vol. II, Bucureşti, Editura Tehnică, 1958.

V. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, Berlin, 1930.

U. R. Evans, Metallic corrosion, passivity and protection, Ed. 2, London, 1946.

H. Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig, 1950.

F. Fichter, Organische Elektrochimie, 1942.

H. Fischer, Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristalisation von Metallen, Berlin, 1954.

А Н. Фрумкин, В. С. Бароцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, **Кинетика электродных процессов Издательство Московского Университета. 1952.**

А. Н. Фрумкин, **Электровосстановительные процессы и точки нулевого заряда, Издательство Московского Университета. 1952.**

А. Н. Фрумкин, **Электрокапилярные явления и электродные потенциалы, Одеса, 1919.**

S. Glasstone, An introduction to Elektrochemistry, New-York, 1950.

S. Glasstone and *A. Hickling,* Electrolitic oxydation and reduction, Chapmann et Hall. London, 1935.

G. Gouy, Theorie et structure de la double couche électrique, Ann. phys. tome 7, 1917, 129.

V. G. Homiakov, V. P. Maşoveţ, L. L. Kuzmin, Tehnologia industriilor electrochimice (traducere din limba rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1953.

L. Heifeţ, D. Avdeev, L. Reişahrit, Lucrări practice de electrochimie (traducere din limba rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1958.

Heyrovski, Polarografie, I. Springer, Wien, 1941.

Heyrovski, Practica polarografică (traducere din limba cehă), Bucureşti, I.D.T., 1953.

N. A. Izgarîşev, N. T. Kudriavţev, Der Einfluss der Vechselstrom bei der electrolytischen Abscheidung von Metallen, Z. Elektrochem. 131—135, 1952.

N. A. Izgarîşev, V. Berkman, Idem p. 380, 1926.

Н. А. Изгаршев, С. В. Горбачев, **Курс теоретической электрохимии, Москва, Госхимиздат, 1951.**

И. А. Каблуков, **Электрохимия вып. 2. Москва. Госиздат, 1922.**

И. И. Каданер, **Новейшие достижения гальваностегии, Харьков, 1951.**

K. Kaufle, Zur Theorie der Oxidation von Metallen und Metallegierungen, Werkstorfen-Korrosion 2 p. 131, 221, 243, 1951.

M. H. Karapetianţ, Termodinamica chimică (traducere din limba rusă), ed. 2, Bucureşti, Editura Tehnică, 1956.

R. E Kirk, D. F. Othmer, Encyklopedia of chemical tehnology, Vol. II şi III, New-York, 1950.

В. А. Кистяковский. **Электрохимия I (1912), II (1916), Петроград.**

I. Kolthoff and *N. Furman,* Potentiometric titration, J. Wiley-Sons, New-York, 1931.

I. Kolthoff and *N. Furman,* Konduktometrische titrationen, J. Wiley-Sons, New-York, 1933.

I. Kolthoff, F. Linghein, Polarography, J. Wiley-Sons, New-York, 1946.

О. К Кудра, Е. Гитман, **Электролитическое получение металлических порошков, 1952, Киев.**

I. Kolthoff, H. Latinen, pH and electrotitrations, J. Wiley-Sons, New-York, 1947.

G. Kortüm, Textbook of Elektrochemistry, London, 1951.

V. I. Lainer, N. T. Kudriavţev, Bazele galvanostegiei (traducere din limba rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1956.

W. M. Latimer, The oxidation states of the elements and their potentials in aqueosus solutions, New-York, 1952.

A. Levasseur, Electrochimie et Electrometallurgie, Ed. 4, Dunod, Paris, 1950.

С. Г. Левицкий, **Ускорение процессов гальванических покрытий, 1954.**

G. N. Lewis, M. Randall, Thermodinamik und die freie Energie den chemischer Substanzen, J. Springer, Wien, 1927.

I. S. Lialikov, Metode fizico-chimice de analiză (traducere din limba rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1953.

Manualul inginerului chimist, Vol. I, Bucureşti, Editura Tehnică, 1953.

R. Müller, Elektrochemie nichtmetallischer Stoffe, I. Springer, Wien, 1937.

E. Müller, Elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse, 1950.

R. Munier, Electrophorese en zones sur support inerte, Rev. de chim. analytique, **37**, Nr. 8, 9, 10, 1955.

И. Никольский, **Сборник работ по физической химии, Ленинград. 1953,**

Х. П. Пешков, Е. М. Александрова, **Курс коллоидной химии, 1947.**

А. С. Пржеворовский, **Введение в физическую коллоидную химию, Москва. 1938.**

W. Pfanhauser, Galvanotechnik, Vol. I, Berlin, 1941.

Scherloch Swann, Bibliografy of electro-organic Chemistry, New-York, 1943.

K. Schwabe, Elektrochemie, V.E.B. Verlag Technik, Berlin, 1954.

К. В. Семенченко, **Физическая теория растворов, Москва, Техтеоретиздат, 1941.**

M. Stakelberg, Polarographische Arbeitsmethoden, Berlin, 1950.

Symposium on the electrical double layer, Trans. Faraday Soc., 35 p. 1—322, 1940.

А. Т. Ваграмян, А. З. Соловьева, **Методы исследования процессов электроосаждения металов, Москва, 1955.**

M. Volmer, T. Erdey-Grúz, Z. psysik. Chem. (A), **150**, p. 203, 1930.

M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden, 1939.

P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, Leipzig, 1927.

INDEX ALFABETIC

Abramov
relaţia lui 504
şi *Kostikov* 506
— *Lojkin* 504

Acizi
amino 71
coeficient mediu de activitate 84
constantă de ionizare 61, 62
curbe de neutralizare (v. Titrare potenţiometrică)
oxalic, reducere electrolitică 478
titrare conductometrică 172, 173
— potenţiometrică 286 u

Activitate
catalitică 357
coeficient de ~ 71, 80, 82 u
definiţie, generalităţi 70, 71, 81
determinare experimentală 247 u, 250
ionilor H^+ 253, 254
la electroliţii tari 70, 71
— soluţii cu concentraţii mari 100
medie 73, 247
şi acţiunile interionice 90, 94, 95
— constanta de disociere 87 u
— energia liberă 80, 81
— f.e.m. 189 u
— gradul de disociere 89
— produsul de solubilitate 105

Acumulatoare
definiţii 446
randament de curent 461, 462
— — energie 461, 462

Acumulator alcalin
cadmiu-nichel 457
calculul f.e.m. 458
curbe de încărcare şi descărcare 459
fier-nichel 456
potenţiale de electrod 459
randament de curent 462

Acumulator de plumb 446
calculul termodinamic al f.e.m. 448
capacitate şi randament 446, 454
curbe de încărcare şi descărcare 452
potenţialul electrozilor 449
teoria dublei sulfatări 447

Adsorbţia
ionilor pe suprafaţa unui perete solid 292
— — — electrodului 355
substanţelor organice la suprafaţa electrodului 205, 355

Agenţi de adiţie
la depunerea catodică a metalelor 405, 406
— electroliza topiturilor (v. Fondanţi)

Akimov 433

Aliaje metalice
depunere catodică 390 u
dizolvare anodică 424

Amfoliţi (v. Electroliţi amfoteri)

Amper-oră 30
-secundă 30
unitate de intensitate 16

Anaforeză 313

Analiză
amperometrică 387 u
conductometrică 168 u
— principiul metodei 169
— reactivi 169
electrogravimetrică 411 u
— , aparatură şi metodă de lucru 413
— cu catod de Hg 417
— — potenţial controlat 416
— internă 419
— şi densitatea de curent 412
— — soluţii de electroliză 413
— — tensiunea de electroliză 412
polarografică 372—389
potenţiometrică 257

Anioni 11, 24
polimerizare la anod 482

Anod
dizolvare electrolitică 28
la celulele de electroliză 11, 24
— elemente galvanice 175
polarizare de concentrație 337
Antropov 468, 474, 480
Apa
ca lichid de termostatare 135
— mediu ionizant 39, 47
căldură de ionizare 64
constanta de disociere 63
de conductibilitate 137
— hidratare 54, 71, 72
echilibru de disociere 63
în echilibru 138
produsul ionic 63
Ariamova (v. *Izgarișev*)
Arrhenius 12, 39, 151, 165, 352
Asocierea ionilor 127 u
Atanasiu 267, 282, 488
Atmosferă ionică 89 u
Atracții interionice (v. Debye-Hückel, teoria ~, Disociația electrolitică, procesul ~)
Autodizolvarea metalelor 437 u
Avogadro
numărul lui 49

Baer 323
Babrends 257
Baimakov 396
Bază
coeficient mediu de activitate 84
constanta de disociere 62
curbe de neutralizare 286 u
titrare conductometrică 172, 173
Bazicitatea acizilor
determinare 150
Becaria Pater 10
Berkman (v. *Izgarișev*)
Berzelius
teoria electrochimică 10
Biltz 495
Bjerrum 102, 274, 282
Boltzmann
constanta lui 49, 90, 92, 95, 299
principiul lui 69, 90, 102, 201
teorema *e* a lui 90
Born-Haber
ciclul lui 56
Boutty
dispozitiv 184
Bragg 195
Braun 323
Bray 142
Bredig 124, 151
Brighton 120
Brönstedt 99

Căldură de hidratare (v. Energie de hidratare)
Cantitate de curent, utilizată în electroliză, determinare 31
Cantitate de electricitate 14
Capacitate de dispersie (v. Putere de pătrundere)
Cataforeză 313
Cataliză
în oxidarea electrolitică 486
— reducerea electrolitică 486
Cationi 11, 24
Catod 11, 24
la celule de electroliză 11, 24
— elemente galvanice 175
polarizare de concentrație la ~ 334
Ceaikovski 318
Ceață electronică 21
Ceață metalică 490, 501
Celulă
de conductibilitate 131 u
— electroliză 24, 25
— rezistență 131
Cerimetrie 267
Chinhidronă
disociere în funcție de *p*H 275, 276
electrod de 275
Chinonă-hidrochinonă
ca sistem redox 241 (v. și Oxidare cu variație de sarcini)
potențial de oxido-reducere 241
Cimp electric 13
Clark 226
Clausius 10, 39
ecuația lui 69
teoria disociației ionice a lui 12
Coeficient
de activitate 71, 80, 82, 107
— — , calculul 94
— — , determinarea 107
— — , determinare experimentală 249
— — , valoarea 84
— — mediu 82, 84, 248, 269, 451
— — practic 82
— — rațional 82
— — stoechiometric 82
de conductivitate 151
— difuziune 335, 379, 412
— ionizare 40
— reducere al acumulatorului 462
i (van't Hoff) 38, 40, 100
— temperatură al pilei 192
osmotic 67, 100
unghiular de polarizare 359
Coben 291, 309, 323
Coben—Tombrock 222

Compensaţie
metoda 183
Complecşi
dizolvant-substanţă dizolvată 51
influenţa în depuneri catodice 402 u
ioni 109
Concentraţie
de curent 32, 400
ionică reală 164
molară 74
molală 75
— medie 84
moleculară 38
şi disocierea ionică 39, 43 u
Conductanţă 17
Conductibilitatea electroliţilor 128
corpurilor cristalizate 496
în stare topită 493
teoria modernă asupra ~ 158
unipolară 22, 23
Conductivitatea 16, 128, 129
apei 137
determinare experimentală 129, 130, 135, 170
variaţia cu concentraţia 139
Conductivitate echivalentă 139 u
determinare 140, 148, 149
influenţa temperaturii 153
— viscozităţii 153
— solvenţilor binari 157, 158
în soluţii neapoase 164
la săruri topite 493 u
— tensiuni foarte înalte 167
limită 141, 146, 147
— şi mobilitatea ionilor 145
minimă 143
sub curenţi de înaltă frecvenţă 165
Conductivitate ionică
limită 145
— anormală 155, 156
Conductivitate molară 140
Conductometrie 168 (v. şi Analiza conductometrică)
Conductori electrici 21
electronici 21
ionici 22
micşti 23
Constantă
adevărata de disociere 88
aparentă de disociere 88
clasică d disociere 88
de asociere ionică 103
— disociere 59 u, 88, 89, 165 (v. şi Constanta de ionizare)
— — la electroliţii ternari şi cuaternari 61
— — şi activitatea 87
— echilibru 59, 86, 87
de echilibru la amfoliţi 72
— — , metoda 243
— hidroliză 254
— instabilitate 110
— ionizare 59, 60, 88, 89, 152
— — a apei 63, 64
— stabilitate 110
— viteză a reacţiei 200, 357
lui Boltzmann 49, 92, 95, 299
— Faraday 30
— Madelung 45
Constanta dielectrică 13, 98
şi conductivitatea echivalentă minimă 143
— puterea de asociere 102, 103
— — — disociere 46
— temperatura 47
— teoria Debye-Hückel-Onsager 163
Contor electromecanic 34
Stia 34
Coroziune 433 u
chimică 434 u
electrochimică 436
prin aeraţie diferenţială 444
— depolarizare cu hidrogen 441
— — — oxigen 443
Coulomb
unitate 14
legea lui 13, 46
Coulombmetru
de argint 32
— cupru 32
— gaz 35
— iod 36
— mercur 33
— sodiu 33
— titrare 35
gravimetric 32—35
lui Kistiakovski 36
montare şi utilizare 31
Cromometrie 267
Curbă de polarizare 331
în curent alternativ 511
— — continuu 331
Curbă electrocapilară 476
Curent alternativ
asimetric (ondulat) 508
în electroliză 508
— măsurători de conductivitate (v. Conductivitate, determinare)
monofazic 19
simetric 508
trifazic 19
Curent continuu
concentraţie de ~ 32
definiţie, caracteristici 15 u
densitate de ~ 32

Curent de compensaţie 185
Curent de difuziune 337, 370, 376
Curent de încărcare (de condensator) 376
Curent de schimb 198, 342, 465
Curent limită 372
Curent maxim 377
Curent mediu 377
Curent pulsatoriu 398
Curent rezidual 324, 499
Cvadrupol 50

Daniell 10
Daniell-Iacobi
pila 175
Debye 47, 49
Debye-Hückel
ecuaţia 97, 98, 108, 243
teoria atracţiilor interionice 86, 89, 96, 107, 108, 162, 314
Debye-Hückel-Bronstedt,
ecuaţia 99
Debye-Hückel-Onsager 161 u
teoria modernă a conductibilităţii 158, 161
verificarea şi abaterile ecuaţiei 163
Debye-Falkenhagen 160 (v. şi Dispersia conductibilităţii)
Densitate de curent 32
Densitate de curent de difuziune 337
Densitate de curent limită (de saturaţie) 337
Depasivizarea fierului 431
Depolarizare 325, 392
anodică 463
catodică 463
Depozite pulverulente 400
Depuneri catodice 390—420
cantitative 411
simultane a două metale 393—395
spongioase 406
şi influenţa condiţiilor de lucru 398—405
— — descărcării hidrogenului 390—392
Deviaţie osmotică 67
Diametru efectiv al ionului 97
Diametrul ionului 93
Dioxan 47
Dipol 48, 50
permanent 48
temporar 49
Dipolmoment 48, 49
Disociaţia electrolitică 12, 38
a apei 63
anormală 143
intermediară 42
procesul ~ 43
teoria clasică 38, 39
totală 68
Dispersia conductibilităţii 166
Dizolvant amfiprotic 71
Dizolvare anodică 28
a aliajelor metalice 424
— metalelor 421—445
simultană a două metale 424
Drossbach 505
Dubleţi ionici 101, 104
Dumanski 315

Echilibre ionice 9, 59
Echivalent chimic 29
Echivalent electric al căldurii 18
Echivalent electrochimic 29
Ecuaţia presiunii 308, 309
Efect
anodic 502, 503
de asimetrie 161
Debye-Falkenhagen 166
de curent 32
— disociere sub acţiunea cîmpului 168
— relaxare (v. Efect de asimetrie)
— sare 277, 282
diferenţial 439
electroforetic 162, 314
Parker 134
termic al curentului 18
Wien 167
Electrochimie, definiţie 9
Electrocristalizare 333, 343, 396
Electrod 24, 174
de aer 467
— antimoniu 280 u
Electrod de comparaţie (de referinţă) 205, 206, 262
cu bromură de argint 210
— clorură de argint 209
— iodură de argint 210
— sulfaţi 210
de calomel 208, 209, 262
indicator 262
normal de hidrogen 206, 207
Electrod etalon (v. Electrod de comparaţie)
nul convenţional 207
Electrod reversibil
de bismut 282
— chinhidronă 275 u
— gaz 231 u
— halogeni 232 u
— hidrogen 206, 207, 270
— — , otrăvire 273
— oxido-reducere 215, 236 u

— oxigen 229 u, 274
— oxizi 280
— platină platinată 132, 207
reversibil de sticlă 278 u
de tipul 1, 2, 3, 4, 177 u, 215 u
— zero 203
în raport cu anionii 177
— — — cationii 177
picător de mercur 206
redox 236
Electrogravimetrie (v. Analiza electrogravimetrică)
Electroliţi 22, 41, 42, 43
amfoteri 71
binari 41
cuaternari 42
intermediari 41
slabi 41
tari 41, 66, 68
ternari 42
Electroliză, definiţie 24
cu catod de mercur 417
internă 419
în curent alternativ 508—516
mecanism 24
polarizarea electrozilor 25
soluţiilor apoase 24
sărurilor topite 490—507
Electrocinetic
fenomen 290 u
potenţial 290, 295
Electrodializă 321 u
Electrodializor 321
Electroforeză 290, 313 u
determinarea experimentală 317 u
în frontiere 320
— zone 320
pe suport inert 320
Electrometru capilar 188
Electrometru cu cadran 187
Electron, sarcina 30, 31
Electroosmosa 290, 305 u
legi 306 u
Electrostenoliza 323
Electrotermie 19
Electrotitrimetrie (v. Analiza conductometrică, potenţiometrică, pH-determinare)
Electroultrafiltrare 323
Element etalon 187
Element galvanic 174, 175, 514 (v. şi Pile electrice)
Element local 441 (v. şi Micro- şi macroelemente, Coroziune)
Element normal Weston 187
Elin 483
Energie calorică 9
Energie
chimică 9, 190
de adsorbţie 358
— disociere 43, 44
— hidratare 55 u
— — , metode de determinare 56
— reţea 43, 44, 57
Energie liberă
şi constanta de echilibru 86, 87
— potenţialul de electrod 199 u
— f.e.m. a pilelor 194
— schimburile de căldură în pilele reversibile 191
standard de formare 207
Ersler 430 (v. şi *Zalkind)*
Erdey-Grúz 341, 343, 396
Eroare proteică 277
Estropiev 343
Evans 432, 433
Exponent de hidrogen (v. pH)

Fajans 497
Faraday 11, 28—31, 39
legea lui 28, 36, 37, 490, 503
Fenomen electrochimic 9
electrocinetic 290 u
electrotermic 9
Fenwick şi *Roberts* 224
Fermi-Dirac 370
Fick 334
legea lui 334, 338, 339
Fichter 488
Florianovici 478
Fodiman 318
Fondanţi 504
Förster 468
Forţa contraelectromotoare 23, 27
Forţa electromotoare 15, 174
aplicaţii teoretice şi practice 247 u (v. şi Potenţial, Potenţial redox, Tensiune de descompunere etc.)
determinare experimentală 182 u
metode de calcul 175, 201, 220
standard 189, 195
şi constanta de echilibru 189
— potenţialele de electrod 201, 220
— tensiunea la borne 182
variaţia în funcţie de concentraţie 194
variaţia în funcţie de presiune 193
— — — — temperatură 192
Forţa ionică 85 u
Forţe interionice 45, 68, 69, 71, 89
Fracţie de asociere 103
Fracţie molară 74, 75
Frecvenţa curentului alternativ
şi dispersia conductibilităţii 166
în electroliză 385, 398

Frumkin 12, 181, 206, 355, 366, 369, 370, 385, 398, 478
potențialul sarcinii nule 203 u
Fugacitate 70, 80
Fuoss și *Krauss* 47, 102, 143

Galvanoplastie 10
Galvanostegie 10
Galvanotehnică 10
Gibbs 329, 396
Gibbs-Helmholz relația 79, 191, 192, 329
Gitman (v. *Kudra*)
Glasstone 341
și *Hickling* 467
Gouy, teoria lui 294, 295
Grad de asociere 103
Grad de disociere 42, 43, 60, 152, 153
aparent 43, 80, 152
real 152
termodinamic 80
Grad de hidratare 54
Grad de hidroliză, determinare 254 u
Gradient de concentrație 334
Gradient de potențial 111, 307
Granulă 305
Greutate moleculară 75
Grosime efectivă a atmosferei ionice 92
Grothus 11, 39, 156
, teoria atracției la distanță 11
Gurney 369

Haber 278, 471
teoria lui 472
și Klemensievici 278
Halla 509
Harner 452
Hedges și *Myers* 514
Helmholz 12, 191, 292, 293, 329
(v. și *Gibbs*)
Henderson 284
Henry 314, 359
Herned 452
Hevesy 497
Heymann 322
Heyrovski 360, 372
Hickling (v. *Glasstone*)
Hidratarea ionilor 52 u, 120, 121
și transportul de apă 120
Hidrogen
activitatea ionilor (v. pH)
descărcarea simultană de ~ 390, 415
exponent rH 241
legătură de ~ 51
supratensiune 345 u
Hidroliza 63, 254, 255
Hidroniu 51

Hittorf 112, 120
determinarea numerelor de transport 116, 251
Homutov 351
Hückel 97 (v. și *Debye*)

Iablocikov 10
Iacobi 10, 136
Ilkovic 376, 377, 378
Indicatori
catodici 136
de neutralizare 283
— oxido-reducere 245
radioactivi 341
universali 286
Instabilitate (v. Constanta)
Instrument de zero 184
Intensitatea
cîmpului electric 13
curentului 15
Iodometrie 267
Ioța 181
Ioni 11, 22, 39, 40
asociați 101
bipolari 73
complecși 109
de semn contrar 297
echilibru între ~ 60
hidroxoniu 51
micști 73
și mecanismul electrolizei 24
Ionizare (v. Disociația electrolitică)
Ionogen
— grup 304
Izgarișev 361, 396, 404, 509
și *Ariamova* 478
— *Berkman* 511
— *Kudriavțev* 516
Izocora de reacție (van't Hoff) 64
Izoelectric 72, 301
Izoterma de reacție (van't Hoff) 87, 195
Înveliș hidratat 53

Joule-Lenz, legea lui 18

Kablukov 12, 53
Kaiander 433
Kirchhoff, legea lui 34
Kistiakowski 343, 396, 514
coulombmetrul lui 36
pila lui 514
Klemensievici (v. Haber)
Klemm 495
Kobozev 358, 468
Kohlrausch 119, 130, 144
legea lui 144
metoda 130
relația empirică 141, 163
punte de conductibilitate 131

Kolbe 488
Sinteza 489
Kostikov (v. *Abramov*)
Krasilscikov (v. *Volcikova*)
Kraus şi *Bray* 142
relaţia 66
Kreman 491
Kudra şi *Gitman* 400
Kudriavţev 406 (v. şi *Izgarişev*)

Lamb şi *Larson* 224
Lampă electrometrică 188
Langmuir, izoterma de adsorbţie 350
Lanţ de formare 497
Lanţ electrochimic 456
Larson (v. Lamb)
Le Blanc 491
Legătură de hidrogen 51
Legea
cantitativă a electrolizei 11, 28 u
conductibilităţii electroliţilor 12
curgerii electroosmotice 306 u
Debye-Hückel-Onsager (v. Teoria modernă a conductibilităţii)
diluţiei 60, 61, 66
— , abateri la electroliţii tari 67
gazelor perfecte 38
Joule-Lenz 18
limită Debye-Hückel 96, 99, 163
lui Coulomb 13, 46
— Faraday 28, 36, 37, 490, 503
— Fick 334, 338, 339
— Kirchhoff 34
— Ohm 16, 182, 349
migraţiei independente a ionilor 144 u
Laidler şi *Eyring* 341
Levina 181
Lewis 70, 86, 99, 223
şi *Sargent* 223
— *Randall* 70, 86, 99
Lichid
intermicelar 304
secundar 317
Linhard 100
Lodge 112, 118
Lojkin (v. *Abramov*)
Lomonosov 433
Lorenz 351, 497, 505
Luggin 330
Lukovţev 181

MacInnes 119, 120
Macroelemente 439
Manganometrie 267
Mărimi termodinamice 74
aparente 76
parţial molare 76
specifice 76
Masă activă 70
Maxim polarografic 385 u
Maxwell 14
Metoda adaosurilor 380
comparaţiei 380
curbelor de etalonare 380
opoziţiei 183
suprafeţei mobile 118, 119
— tăiate 120
Micelă 304
Microelemente 439 (v. şi Coroziune)
Migrarea electroforetică
influenţa electroliţilor 316
Migraţia ionilor
în soluţii apoase 111
— săruri topite 491
— substanţe cristalizate 491
Miller 295
Millner 69, 89
relaţia lui 69
Minim de eficacitate 511
Miscenko 58
Mişcare browniană 162
Mobilitatea ionilor 111
Molalitate 74
medie 84
Molaritate 74
Molecule
nepolare 48
polare 48

Nămol anodic 425
Nekrasov 358
Nernst 12, 105, 195 u, 207, 220, 257
ipoteza lui 195
Neutralizări
curbe 286 u
Nicolski 278
Nor ionic (v. Atmosfera ionică)
Normal (v. Electrod, Potenţial)
Noyes 64
Număr de hidratare 53
Număr de transport 114 u
anormal 126
aparent 121
determinare electrometrică 250
— experimentală 115 u
în amestecuri de electroliţi 125
real 121
şi conductivitate echivalentă 146
— ionul asociat în moleculă 123
— viteza ionilor 114
variaţia cu concentraţia 124
— — temperatura 123

Octupol 50
Ohm 22, 128, 307
legea lui 16, 182, 349

Onsager 142, 147 (v. şi *Debye-Hückel-Onsager)*
Opoziţie, metoda 183
Originea sarcinii electrice la dielectrici 291
Oscilator acustic 136, 137
Osmotic
coeficient 67, 100
deviaţie 67
presiune 38
Ostwald 12, 60, 66, 150, 184, 514
Oxidare 25
Oxidare electrolitică 463, 481
a compuşilor anorganici 487
— — organici 487
— — alifatici ionizaţi 488
cu creşterea conţinutului în oxigen 482
— variaţie de sarcini 464, 481
influenţa parametrilor exteriori 483 u
prin polimerizare 482
studiul cinetic 466
Oxidică, teoria 483
Oxido-reducere, reacţii 264
Oxigen
electrod de ~ 229 u, 274
reducere 476
descărcare anodică 482

Paikart 456
Palier polarografic 373, 384
Palmer 203
Parker (v. Efect Parker)
Pasinski 278
Pasivitate anodică 426
chimică 428
mecanică 431
şi factorii care o influenţează 428
— activarea metalelor 432
teoria 428
Pasivitatea catodului 398
Pecikovskaia 181
Peters, ecuaţia 238
Petrov 10
*p*H 65 u 268
determinarea colorimetrică 282 u
— electrometrică 268 u
scara convenţională a valorilor ~ 269
variaţia cu concentraţia ionilor H^+ 65
Pisarjevski 154
Pierdere
anodică 114
catodică 114
faradică 112
Platină
platinată 132, 207
lustruită 266, 485, 493
Pile electrice 174
chimice reversibile 175, 179 u
cu amalgam 225 u
— gaz 229 u
Daniell-Iacobi 175, 176
de concentraţie cu gaz 232
— — — transport 176 218 u
— — fără transport 226 u
— curent alternativ 514
— oxido-reducere 234 u
etalon 187 u
ireversibile 176
locale de coroziune (v. Coroziune)
reversibile 176, 218 u.
Volta 176
Pirosol 502
Poggendorf (v. metoda opoziţiei)
Poisson 92, 299
ecuaţia lui 162, 299
Poiseuille 308
Polaritate moleculară 49
Polarizabilitate moleculară 49
Polarizare 27, 324 u
de concentraţie 332, 334
definiţie 324
determinare experimentală 329
electrochimică 332, 333
electrozilor prin electroliză 25
la săruri topite 500
şi influenţa curentului ondulat 511
Polarograf 372 u
Polarografie 372—389
principiu 372
Polarograma 372
Polarimetrică (v. Analiza amperometrică)
Potenţial
atmosferei ionice 91
chimic 78 u
critic 316
de contact lichid 211, 220, 221 u, 279
— — — , determinare indirectă 222
— curgere 291, 310 u
— descărcare al ionilor 326, 329
— difuziune 279
— dizolvare 326, 329
— membrană 279
— oxido-reducere 236 u, 242
— sedimentare 291
— semipalier 385
electric 14, 15
electrocinetic 295 u, 315
la sarcină nulă 203, 368, 376
normal 197
redox 236, 266
— al sistemelor organice 240
singular 195

standard 91, 200, 206, 212, 271, 450
— , aparent 243
— de oxido-reducere 245
— , determinare 210, 242
termodinamic 295
unic (v. Potenţial singular)
zero absolut 206
zeta (v. Potenţial electrocinetic)
Potenţial de electrod 174, 179, 195
comun 424
deducere termodinamică 199
determinare experimentală 205
expresii 197, 199, 200 u
în medii neapoase 214
metal-soluţie 196 u
şi constanta de echilibru 202
Potenţiometru 184 u
Potenţiometrie (v. Analiza potenţiometrică)
Precipitare, reacţii 258
Presiune
de disoluţie (v. Tensiune de disoluţie)
hidrostatică 308
osmotică 38, 67
Proces de electrod 9
Proces electroforetic 405
Produs ionic al apei 63, 64, 72, 287 .
determinare electrometrică 253
Produs de solubilitate 105 u, 260
determinare electrometrică 252
Procent de disociere 42, 43
Punct de inflexiune 257, 287 u
Punct de echivalenţă 169, 259
Punct izoelectric
la electroliţii amfoteri 72
Punct singular 499
Punte
de conductibilitate Kohlrausch 131
metrică 130
Wheatstone 129
Punte de sare 224, 272
Purificare electroosmotică 322
Purtători de oxigen 486
Putere
de adsorbţie specifică 292
— asociere a moleculelor solventului 48
— disociere 46
— pătrundere 407 u
— — şi influenţa condiţiilor de lucru 408—411
electrică 17

Rabinovici 318
Randall (v. *Lewis*)
Randament de curent 36
la electroliza soluţiilor 36
— — topiturilor 503
Randament de energie 36, 37
Raport de conductivitate 151, 152
Rază ionică 55
Reacţii de schimb 11
Reacţii primare 27
Reacţii secundare în electroliză 27
Reducere 25
Reducere electrolitică 463, 469
a compuşilor organici 480 u
— nitro-derivaţilor aromatici 479
— oxigenului 476
ireversibilă 470
reversibilă 469
şi influenţa factorilor exteriori 472 u
Regula valenţei 303
Reiss 12, 290
Rezistenţa electrică 16
specifică 16
Reynolds, relaţia lui 505
la soluţiile de electroliţi 129, 130
Rezistivitate 16, 128
rH exponent 241, 242
relaţia între pH şi rH 241
de la Rive 433
Roberts (v. *Fenwick)*

Sack 166
Sagortschev 420
Sahanov 143
Samarţev 343, 396
Sarcina electronului, determinare 30
Sarcina ionilor 30
Sargent (v. *Lewis)*
Schimb de concentraţie 112
Schwabe 282
Semencenko 101
Semimicroelectroliza 417
Semiundă polarografică (v. Potenţial de semipalier)
Seria potenţialelor standard 212 u
Seria lui Kreman 491
Shedlowski 135, 164
Siemens 17
Sikata 372
Skobeţ 387
Smoluhowski 313, 320
Soluţii
de bază 372
echilibrate 246
ideale 77, 78
indicatoare 118, 119
interne 279
perfecte 78
tampon 366
Solubilitatea
metalelor în topituri 501
sărurilor greu solubile 109
— — — , determinare 150
Solvat 74
Solvatare 53, 54

Solvenți
diferențiatori 52
egalizatori 52
neapoși 138, 214
nivelatori 52
putere de disociere 46
și conductivitatea limită 153
Sörensen 65, 268, 279
Spencer 10
Stabilizator ionic 304
Standard
f.e.m. 189, 195
potențial de electrod 212
potențial de oxido-reducere 245
Stare izoelectrică 301
Stare standard 81
Stern, teoria lui 295, 296
Stockes relația lui 162
Storch 66
Stranski 396
Strat de difuziune 199, 304, 335, 339
Strat dublu electric 195, 196, 292 u, 366
mecanismul formării 200
Strat pasivizator 456
Superficial-active, substanțe 405
Supraconductibilitate 22
Supratensiune 333
hidrogenului 345 u
— , metode de determinare 346 u
influența curentului ondulat 511
la descărcarea ionilor metalici 340
— sărurilor topite 500
oxigenului 370
teoria cuantică 369
Suprafața de separație
mobilă 118, 119
tăiată 120

Tafel 348
relația lui 348, 349, 352, 357, 365, 370, 391
teoria 472
Tampon, soluție 279, 283 u
Tamponare, putere de ~ 284
Tărie ionică 85, 86
Temkin 359
Tensiune de descompunere electrolitică 24, 324
a soluțiilor apoase 324, 325
— sărurilor topite 499
determinare 326 u
Tensiune de disociere a oxizilor
determinare 252
Tensiune de disoluție electrolitică 195, 198, 206
Tensiune de polarizare 27
Tensiune electrică 15
Tensiune la borne 152
Teorema *e* a lui Boltzmann 90
Teoria
atracțiilor interionice 12, 89
chimică a proceselor de oxido-reducere 467
descărcării lente 360, 365
disociației complete 12
dualistă 10
dublei sulfatări 447 (v. și Acumulator de plumb)
electrochimică (v. Teoria dualistă)
ionizării 39
lui Arrhenius 39
modernă a conductibilității 158, 161
osmotică a pilelor 195 u
Termostat 135
Thomson, relația 190 u
Timp de relaxare 160 u
Titanometrie 267
Titrare
amperometrică 387
conductometrică 169 u
diferențială 263
electrometrică 257 u
Tisselius 319, 320
Toepler, dispozitiv 319
Trepte
anodice 382
catalitice 383
catodice 382
polarografice 384
Tripleți ionici 104
Tubandt 492, 497

Undă
continuă 509
contrară 509
negativă (v. contrară)
Undă polarografică 373, 384
Unități
electrice 14
electromagnetice 14
electrostatice 14
internaționale 14
Ultrafiltrare 323

Vagramian 398, 480
van't Hoff 38, 39, 64, 100
Virial 69
Viteza ionilor 111
absolută 112, 146
de difuziune 435
— — și numerele de transport 148
— hidrogen și hidroxil 125, 149, 155, 156

şi atmosfera ionică 159
— conductivitatea 148
— interacţiunile electrostatice 158
reală 112
Viteza electroforetică 313 u
Viscozitatea soluţiilor şi conductivitatea 153
Volcikova şi Krasilscikov 483
Volmer 341, 343, 396
Volt 15
Volta 10
pilă 176
Voltametru (v. Coulombmetru)
Voltmetru şi tensiunea la borne 182
Volum molecular 75
Vulf 396
Walden 47, 143, 154, 495
regula lui 153
Watt 17
Washburn 122
Weston, element 187
punte 129
Whetam 112, 118
Wien 167
Zalkind şi Ersler 483
Zeta, potenţial (v. Potenţial electrocinetic)
Zonă de contact 223
Zonă de reacţie 333

Control ştiinţific: Haghimaş Gh. candidat in ştiinţe tehnice.

Responsabil de carte: Brădescu J.
Tehnoredactor: Alexandrescu I.
Corector responsabil: Pompilian F.

Dat la cules: 02. 04. 1958. Bun de tipar: 23. 07 1958. Hîrtie semivelină de 65 g/m², format 70 × 100/16. Coli editoriale: 39,79. Coli de tipar: 33,25. Comanda: P.S. 3131. A.: 05624. E.: 15495. Indicele de clasificare pentru bibliotecile mari: 541.13. Indicele de clasificare pentru bibliotecile mici: 541.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică Oradea, str. Moscovei 5—6—8. — R.P.R.

ERATA

Pag.	Rînd	In loc de	Se va citi	Din vina
26	4 jos	e	E_p	Editurii
32	legendă fig. 5	creuzet de argint	creuzet de platină	Editurii
35	7 jos	$V = V \ldots$	$V_0 = V \ldots$	Tipografiei
75	9	1 000 M_1	1 000/M_1	Editurii
75	10—11	a solventului	a substanței dizolvate	Editurii
77	20	X_1	$\overline{X_1}$	Tipografiei
117	16	$AgNO_2$	$AgNO_3$	Editurii
135	22 jos	$\ldots + 3\theta)$,	$\ldots + \beta\theta^2)$,	Tipografiei
150	20	$3{,}41 \cdot 10^{-6}\,^{-1} \cdot cm^{-1}$	$3{,}41 \cdot 10^{-6}\,\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	Tipografiei
203	15	c_i	a_i	Editurii
220	6	$c_1 < c_2$	$c_1 > c_2$	Editurii
226	16 jos	g_1/g_2	c_1/c_2	Editurii
269	6	| HCl (c) |	| HCl (c') |	Tipografiei
293	legendă fig. 79	φa	φ_a	Tipografiei
362	legendă fig. 114	A_2, E_A	A_2', E_A'	Tipografiei
395	2 jos formula (5)	$-\eta_A{}^{+} \cdots \eta_B{}^{+}$	$-\eta_A{}^{+} \cdots \eta_B{}^{+}$	Editurii
408	6 jos	$(e_{dII} - e_{dII})$	$(e_{dII} - e_{aII})$	Tipografiei
422	11	$z_2 e_1^0 F =$	$z_2 e_2^0 F =$	Editurii
435	1	s-a format	, sau format	Editurii

Electrochimie.